



Sveučilište u Zagrebu

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

Upotreba koeficijenata korelacije u procjeni podrijetla nitrata na
području zagrebačkog vodonosnika

DIPLOMSKI RAD

Martina Vulić
GI-171

Zagreb, 2015.

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Zahvaljujem

Asistentu mag. ing. geol. Zoranu Kovaču na stručnom vodstvu, pomoći i strpljenju koje mi je pružio pri izradi diplomskog rada.

Mentoru izv. prof. dr. sc. Zoranu Nakiću, dekanu RGNF-a, te članovima povjerenstva prof. dr. sc. Andrei Bačani i doc. dr. sc. Jeleni Parlov na korisnim savjetima i sugestijama.

Posebno zahvaljujem mojoj obitelji i zaručniku na razumijevanju i podršci tijekom studiranja.

Upotreba koeficijenata korelacije u procjeni podrijetla nitrata na području zagrebačkog
vodonosnika

Martina Vulić

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

SAŽETAK

Zadnjih nekoliko desetljeća brojna istraživanja ukazala su na značajno onečišćenje podzemne vode nitratima. Glavni razlog vidljiv je u korištenju povišenih količina agrotehničkih sredstava, s ciljem povećanja proizvodnje hrane obzirom na stalni rast ljudske populacije. Primjena koeficijenata korelacije jedna je od statističkih metoda kojom se može procijeniti podrijetlo nitrata u podzemnim vodama. U ovom radu korištena su dva koeficijenta korelacije, Pearsonov (parametarski) i Spearmanov (neparametarski). Podaci na kojima su se vršili izračuni prikupljeni su sa 76 piezometara na području grada Zageba. Korišteni su podaci o koncentracijama nitrata (NO_3^-), klorida (Cl^-) i natrija (Na^+) u razdoblju od 1991.-2013. godine. Ispitivanje normalne razdiobe podataka, te njihove linearnosti, provedeno je izradom histograma, odnosno grafova linearnosti. Da bi se odredila statistička značajnost koeficijenata korelacije korišten je „t-test“. Kod manjeg broja podataka, za testiranje statističke značajnosti koriste se Pearsonova i Spearmanova tablica statističke značajnosti. Provedene statističke metode sugeriraju organsko podrijetlo na 15 bušotina, no bez jednoznačnog odgovora o povezanosti koeficijenata korelacije s točnim podrijetlom nitrata.

Ključne riječi: Podrijetlo nitrata, koeficijent korelacije, histogram, statistička značajnost, t-test

Diplomski rad sadrži: 56 stranica, 50 slika, 11 tablica i 36 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Voditelj: Izv. prof. dr. sc. Zoran Nakić,

Pomoć pri izradi: Zoran Kovač, mag.ing.geol.

Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Zoran Nakić

Prof. dr. sc. Andrea Bačani

Doc. dr. sc. Jelena Parlov

Datum obrane: 11. prosinca 2015. godine

The use of correlation coefficients in assessing the origin of nitrate in the area of the
Zagreb aquifer

Martina Vulić

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of geology and geological engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

ABSTRACT

Over the last few decades numerous studies have pointed to the significant nitrate contamination of groundwater. The main reason is the use of increased amounts of agro-technical resources in order to increase food production due to the steady growth of the human population. The use of correlation coefficients presents as one of the statistical methods that can determine the origin of nitrate in groundwater. Two correlation coefficients were used in this thesis; Pearson (parametric) and the Spearman (non-parametric). The data on which the calculations were performed had been collected from 76 piezometers in the area of the City of Zagreb. The data on concentrations of nitrate (NO_3^-), chloride (Cl^-) and sodium (Na^+) in the period from 1991 to 2013 had been used. The examination of the normal data distribution and their linearity was conducted by the creation of histograms and linearity graphs, respectively. In order to determine the statistical significance of the correlation coefficient the "t-test" was used. In case of less data, the Pearson and Spearman tables of statistical significance were used for testing the statistical significance. Conducted statistical methods suggested an organic origin in 15 wells, but on the other hand they did not give a sufficiently clear response to the coherence of correlation coefficients with an exact origin of nitrates.

Keywords: Nitrate origin, the correlation coefficient, histogram,
statistical significance, t-test

Thesis contains: 56 pages, 50 pictures, 11 tables and 36 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Advisor: Professor Zoran Nakić, PhD

Technical support and assistance: Zoran Kovač, mag. ing. geol.

Reviewers: Professor Zoran Nakić, PhD
Professor Andrea Bačani, PhD
Assistant professor Jelena Parlov, PhD

Date of defense: December 11th, 2015

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Geološke i hidrogeološke značajke istraživnog područja.....	2
3. Nitrati u podzemnoj vodi.....	5
4. Procjena podrijetla nitrata.....	9
4.1. Statistička korelacija.....	11
4.2. Pearson-ov koeficijent korelacije (r)	14
4.3. Spearman-ov koeficijent korelacije (ρ)	15
4.4. Normalna razdioba	16
4.5. Statistička značajnost i p-vrijednost	16
5. Rezultati.....	22
5.1. Analiza statističke korelacije NO_3^- i Cl^-	25
5.2 Analiza statističke korelacije NO_3^- i Na^+	36
5.3. Procjena podrijetla nitrata na istraživanom području	47
6. Zaključak	49
7. Literatura	52

Popis slika:

<i>Slika 2.1. Geološka karta grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bačani i Šparica, 2001)</i>	4
<i>Slika 3.1. Shematski prikaz procesa koji određuju pojavu nitrata u podzemnim vodama (prema Almasri, 2007).....</i>	6
<i>Slika 4.1. Primjer dijagrama rasipanja kada postoji korelacija.....</i>	13
<i>Slika 4.2. Primjer dijagrama rasipanja kada korelacija ne postoji.....</i>	13
<i>Slika 4.3. Krivulja normalne ili Gaussove razdiobe.....</i>	16
<i>Slika 5.1. Prikaz raspodjele piezometara na istraživanom području.....</i>	22
<i>Slika 5.2. Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.3 na karti grada Zagreba.....</i>	27
<i>Slika 5.3. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 20528</i>	
<i>Slika 5.4. Razdioba podataka s postaja 941 (lijevo) i 5243 (desno).....</i>	28
<i>Slika 5.5. Prikaz linearnosti podataka s postaja 941(lijevo) i 5243 (desno).....</i>	29
<i>Slika 5.6. Razdioba podataka s postaja 5005 (lijevo) i 5230 (desno).....</i>	29
<i>Slika 5.7. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5005 (lijevo) i 5230 (desno).....</i>	29
<i>Slika 5.8. Razdioba podataka s postaja 5288 (lijevo) i 6141 (desno).....</i>	30
<i>Slika 5.9. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5288 (lijevo) i 6141 (desno).....</i>	30
<i>Slika 5.10. Razdioba podataka s postaja 6144 (lijevo) i 6145 (desno).....</i>	30
<i>Slika 5.11. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6144 (lijevo) i 6145 (desno).....</i>	31
<i>Slika 5.12. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 6146</i> <i>.....</i>	31
<i>Slika 5.13. Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.4 na karti grada Zagreba i uže okolice.....</i>	32
<i>Slika 5.14. Razdioba podataka s postaja 587 (lijevo) i 722 (desno).....</i>	33
<i>Slika 5.15. Prikaz linearnosti podataka s postaja 587 (lijevo) i 722 (desno).....</i>	33
<i>Slika 5.16. Razdioba podataka sa postaje 5222 (lijevo) i 5242 (desno).....</i>	33
<i>Slika 5.17. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5222 (lijevo) i 5242 (desno).....</i>	34
<i>Slika 5.18. Razdioba podataka s postaja 6000 (lijevo) i 6011 (desno).....</i>	34
<i>Slika 5.19. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6000 (lijevo) i 6011 (desno).....</i>	34
<i>Slika 5.20. Razdioba podataka s postaja 6147 (lijevo) i 6187 (desno).....</i>	35
<i>Slika 5.21. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6147 (lijevo) i 6187 (desno).....</i>	35
<i>Slika 5.22. Razdioba podataka s postaja 6220 (lijevo) i 6223 (desno).....</i>	35
<i>Slika 5.23. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6220 (lijevo) i 6223 (desno).....</i>	36

<i>Slika 5.24. Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.5 na karti grada Zagreba i uže okolice.....</i>	<i>37</i>
<i>Slika 5.25. Razdioba podataka s postaja 205 (lijevo) i 941(desno)</i>	<i>37</i>
<i>Slika 5.26. Prikaz linearnosti podataka s postaja 205 (lijevo) i 941(desno).....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 5.27. Razdioba podataka s postaja 5230 (lijevo) i 5288 (desno)</i>	<i>38</i>
<i>Slika 5.28. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5230 (lijevo) i 5288 (desno).....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 5.29. Razdioba podataka s postaja 6042 (lijevo) i 6148 (desno)</i>	<i>39</i>
<i>Slika 5.30. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6042 (lijevo) i 6148 (desno).....</i>	<i>39</i>
<i>Slika 5.31. Razdioba podataka s postaja 6128 (lijevo) i 6140 (desno)</i>	<i>39</i>
<i>Slika 5.32. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6128 (lijevo) i 6140 (desno).....</i>	<i>40</i>
<i>Slika 5.33. Razdioba podataka s postaja 6145 (lijevo) i 6243 (desno)</i>	<i>40</i>
<i>Slika 5.34. Prikaz linearnosti podataka sa postaja 6145 (lijevo) i 6243 (desno).....</i>	<i>40</i>
<i>Slika 5.35 Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.6 na karti grada Zagreba i uže okolice.....</i>	<i>42</i>
<i>Slika 5.36. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 6273</i>	<i>42</i>
<i>Slika 5.37. Razdioba podataka s postaja 5242 (lijevo) i 5278 (desno)</i>	<i>43</i>
<i>Slika 5.38. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5242 (lijevo) i 5278 (desno).....</i>	<i>43</i>
<i>Slika 5.39. Razdioba podataka s postaja 6004 (lijevo) i 6010 (desno)</i>	<i>43</i>
<i>Slika 5.40. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6004 (lijevo) i 6010 (desno).....</i>	<i>44</i>
<i>Slika 5.41. Razdioba podataka s postaja 6031(lijevo) i 6220 (desno)</i>	<i>44</i>
<i>Slika 5.42. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6031 (lijevo) i 6220 (desno).....</i>	<i>44</i>
<i>Slika 5.43. Razdioba podataka s postaja 6230 (lijevo) i 6248 (desno)</i>	<i>45</i>
<i>Slika 5.44. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6230 (lijevo) i 6248 (desno).....</i>	<i>45</i>
<i>Slika 5.45. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 5286</i>	<i>45</i>
<i>Slika 5.46. Grafički prikaz lokacija piezometara s potencijalnim organskim podrijetlom nitrata</i>	<i>47</i>

Popis tablica:

<i>Tablica 4.1. Raspon vrijednosti izotopa dušika i kisika pri određenim potencijalnim izvorima onečišćenja (Motzer, 2006)</i>	<i>11</i>
<i>Tablica 4.2. Prikaz jačina povezanosti između varijabli na temelju apsolutne vrijednosti koeficijenta korelacije (Papić, 2008)</i>	<i>12</i>
<i>Tablica 4.3. Pearsonova tablica kritičnih vrijednosti, kojom se testira statistička značajnost Pearson-ovog koeficijenta korelacije</i>	<i>19</i>
<i>Tablica 4.4. Spearmanova tablica kritičnih vrijednosti (Zar, 1984).....</i>	<i>20</i>
<i>Tablica 5.1. Prikaz izračuna Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije te njihove statističke značajnosti za odabrane parametre.....</i>	<i>24</i>
<i>Tablica 5.2. Podaci potrebni kod izrade histograma</i>	<i>26</i>
<i>Tablica 5.3. 10 piezometara na kojima koeficijenti koelacije pokazuju statistički značajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$).....</i>	<i>27</i>
<i>Tablica 5.4. 10 piezometara na kojima koeficijenti korelacije pokazuju statistički neznačajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$)</i>	<i>32</i>
<i>Tablica 5.5. 10 piezometara na kojima koeficijenti korelacije pokazuju statistički značajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$).....</i>	<i>36</i>
<i>Tablica 5.6. 10 piezometara na kojima koeficijenti korelacije pokazuju statistički neznačajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$).....</i>	<i>41</i>
<i>Tablica 5.7. Prikaz povezanosti distribucije NO_3^- podataka i linearnosti $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ i $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ podataka sa statističkom značajnošću njihoviih koeficijenata korelacije</i>	<i>46</i>

1. Uvod

Proučavanje koncentracije nitrata predstavlja vrlo važnu i interesantnu domenu za istraživanje. Važnost proučavanja koncentracija nitrata aktualizirana je stupanjem na snagu Nitratne direktive (1991). Brojna istraživanja širom svijeta dokazuju povezanost korištenja agrotehničkih sredstava na poljoprivrednim porucima, te razvijenu biljnu i stočarsku proizvodnju s povećanom koncentracijom nitrata u podzemnim vodama. Onečišćenje vode ima vrlo važne posljedice za zdravlje ljudi i okoliš. Nitrati su široko rasprostranjena onečišćivala plitkih podzemnih voda, te često predstavljaju ozbiljnu prijetnju vodama namijenjenih za javnu vodoopskrbu. Mnoge regije diljem svijeta u potpunosti ovise o podzemnim vodama, te njihovim zalihama za razne namjene. Međutim, rast stanovništva i konstantan porast potrebe za vodom i hranom značajno utječu na količinu i kvalitetu podzemnih voda.

Izvori onečišćenja podzemnih voda nitratima mogu se svrstati u točkaste i plošne (raspršene) izvore. U plošne izvore najčešće spadaju primjena mineralnih gnojiva na poljoprivrednim površinama, oborine bogate otopljenim dušikom, te navodnjavanje poljoprivrednih površina, dok u točkaste izvore spadaju propusni kanalizacijski sustavi i septičke jame, te općenito otpadne vode iz naseljenih područja.

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada je procjena podrijetla nitrata prisutnih u zagrebačkom vodonosniku, pomoću statističkih metoda, odnosno upotrebom koeficijenata korelacije. U tu svrhu korištena su dva koeficijenta korelacije, Pearsonov i Spearmanov. Za ispitivanje njihove statističke značajnosti, korišten je t-test u programu MS Excel. Osim navedenog cilja, testirana je i vjerodostojnost procjene podrijetla nitrata pomoću metoda statističke korelacije.

2. Geološke i hidrogeološke značajke istraživanog područja

Grad Zagreb je smješten u zapadnom dijelu središnje Hrvatske na južnim obroncima Medvednice i obalama rijeke Save. Do brzog razvoja grada došlo je zbog povoljnog geografskog položaja na dodiru alpske, dinarske, jadranske i panonske regije, odnosno njegove smještenosti na prometnom čvorištu puteva Srednje i Jugoistočne Europe i Jadranskog mora (Šabić i Markač, 2005).

Zagrebački vodonosnik je većim dijelom smješten ispod grada Zagreba, zbog čega postoji konstantna ugroženost vodonosnika raznim gradskim i poljoprivrednim izvorima onečišćenja. Širim područjem dominira velika aluvijalna ravnica pružanja sjeverozapad-jugoistok koja na sjeveru graniči s Medvednicom, a na sjeverozapadu sa Žumberkom. Karakteristično za ovu regiju je velika raznolikost u litologiji, pedološkim svojstvima i iskorištenosti zemljišta (Sollito i dr., 2010). Budući da je vodonosnik nastao tečenjem i meandriranjem rijeke Save u geološkoj prošlosti, ona ga i danas prati svom svojom dužinom. Zbog toga se granice vodonosnika na zapadu i istoku prostiru i izvan područja grada Zagreba.

Postoje tri dominantne vrste naslaga koje izgrađuju zagrebački vodonosni sustav: prahovite gline/glinoviti prahovi, pijesci i šljunci (*Slika 2.1*). Njihovo taloženje se uglavnom odvijalo tijekom pleistocena i holocena (Gorjanović-Kramberger, 1908). To su područje tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena zauzimale močvare i jezera, a okolno gorje (Medvednica, Marijagorička Brda i Žumberačko gorje) bilo je kopno podložno intenzivnoj eroziji i denudaciji. Trošenjem okolnih gorja stvarao se materijal koji je nošen potocima i taložen u jezerima i močvarama. Početkom holocena, tektonski i klimatski procesi su omogućili prodor rijeke Save, čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993.) Intenzitet transporta materijala ovisio je o promjenama klimatskih uvjeta. Transport je bio najintenzivniji za vrijeme toplih i vlažnih razdoblja, dok je u razdobljima hladne i suhe klime (glacijali) intenzitet transporta padao. Osim klimatskih promjena, tektonski pokreti također su utjecali na procese taloženja (Velić i dr., 1999). Posljedica takvih uvjeta taloženja je izrazita heterogenost i anizotropija vodonosnika te neujednačena debljina naslaga.

Na temelju analize litoloških podataka i njezinih rezultata, izdvojena su tri osnovna genetska tipa klastičnih sedimenata, odnosno tri litofacijesa: (1) *proluvijalni litofacijes*, karakteriziran čestom izmjenom litoloških članova (šljunaka i glina); (2) *aluvijalni*

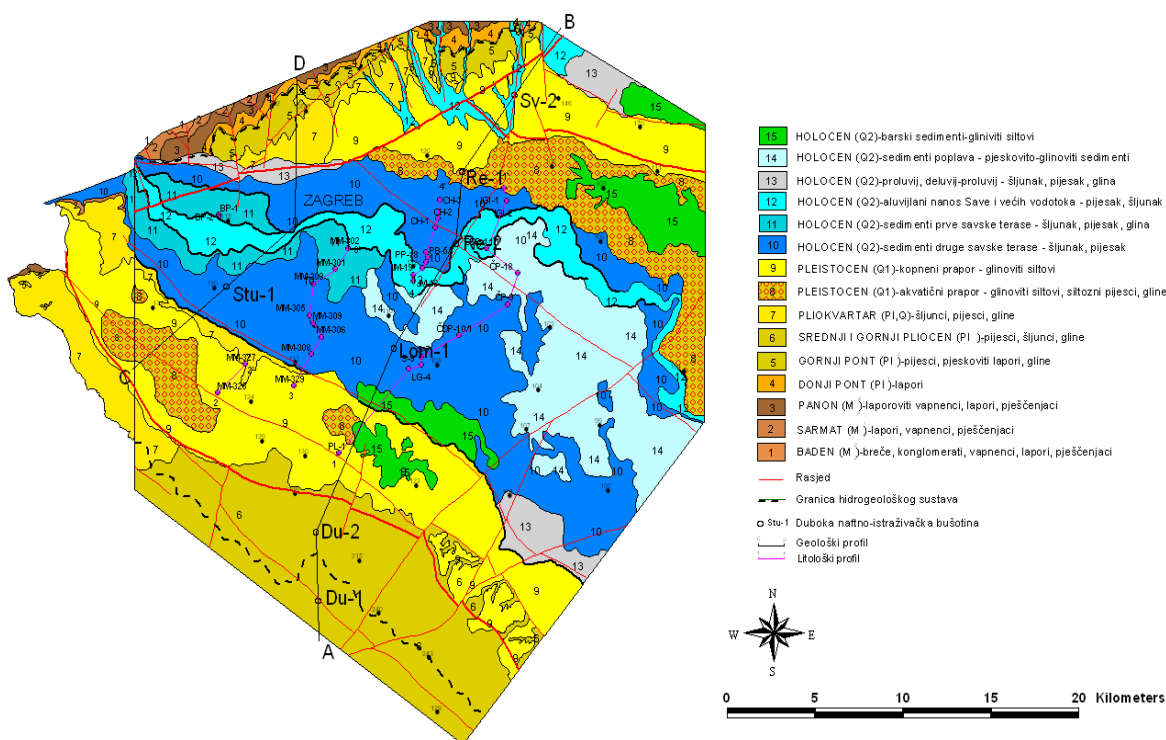
litofacijes, široko rasprostranjen slijed klastičnih sedimenata formiran meandriranjem toka rijeke Save, dominantno su zastupljeni šljunci koji sadrže pijeske do veličine praha; (3) *jezersko-barski litofacijes*, široko rasprostranjeni slijed klastita karakteriziran učestalom pojavom prahovito–glinovitih sedimenata, praha, treseta, te u dubljim dijelovima leća šljunaka s većim ili manjim primjesama gline (Blašković i Dragičević, 1989).

Prilikom istraživanja litološkog sastava i paleookoliša zagrebačkog područja, razlučene su četiri jedinice po dubini prostiranja vodonosnog sustava čija je evolucija ovisila o izmjeni glacijalnih i interglacijalnih ciklusa (Velić i Durn, 1993). Jedinicu I. izgrađuju pretežito poluvezani, gusti glinoviti prahovi/prahovite gline karakteristične žutonarančaste boje. Oni predstavljaju les pomiješan s lokalnim materijalom (lesoid). Sporadično su prisutne leće šljunkovitih pijesaka nekoliko decimetara debljine. Taj je sediment donesen tekućicama, najčešće bujicama u plitku slatkovodnu sredinu. Debljina jedinice varira od 13 do 25 metara, te prema starosti pripada donjem pleistocenu. Jedinica II. je srednjopleistocenske starosti i debljine 10 do 24 metara. U donjem i srednjem dijelu ove jedinice prisutni su pijesci sive boje, dok u gornjem dijelu prevladavaju siltovi i gline. Visoki udio glinovito-siltnog matriksa u klastitima donjeg i srednjeg dijela ove jedinice ukazuju da su taloženi u uvjetima brze sedimentacije, u vodenoj sredini niske energije, odnosno da su nastali akumulacijom iz voda tekućica prilikom utoka u jezero ili močvaru (Velić i Durn, 1993). Jedinicu III. karakterizira heterogeni sastav i česte bočne izmjene šljunaka, pijesaka, siltova i glina. Pijesci su uglavnom sivi, a siltovi i gline često mrljasti u nijansama žute i smeđe boje. Ova jedinica je dominantno lesnog podrijetla s obilježjima geneze u močvarnoj sredini što znači i unos detritusa vodenim transportom. Obnavljanje mirne, plitke vodene sredine u korelaciji je s vlažnim i toplim interglacijalom eemianom. Taloženje se odvijalo tijekom gornjeg pleistocena, a debljina varira od 6 do 13 metara. Jedinicu IV izgrađuju žućkastosivi šljunak i pijesak holocenske starosti, debljine od 6 do 7 metara (Velić i Durn, 1993).

Jedinice I., II., i III. po genezi pripadaju jezersko-barskom litofacijesu, dok je jedinica IV. aluvijalni litofacijes. Vršni dijelovi taložina I., II., i III. jedinice bili su izloženi procesima pedogeneze, na što ukazuje žuto – narančasta – crvena - smeđa boja naslaga, prisutnost mrlja ili šara, konkrecija, nodula, korijenja te minerala trošenja (Velić i Durn, 1993).

Zagrebački vodonosnik je otvoreni tip vodonosnika što znači da mu gornju granicu saturacije čini vodna ploha pod atmosferskim tlakom. Rubne granice vodonosnika čine u

hidrauličkom smislu nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu, granica dotjecanja na jugu te granica otjecanja na istoku (Bačani i Posavec, 2009).



Slika 2.1. Geološka karta grada Zagreba i Zagrebačke županije (Bačani i Šparica, 2001)

Na temelju analiza dotjecanja/otjecanja u, odnosno iz zagrebačkog vodonosnika na temelju ekvipotencijala, za razdoblje 1994. do 2003. godine, Posavec (2006) je zaključio da duž južne rubne granice vodonosnika postoji određeno dotjecanje različitog intenziteta, a potencijalne zone pojačanog intenziteta dotjecanja čine područja oko potoka Starča i Lomnica. Napajanje vodonosnika se u najvećoj mjeri ostvaruje (1) infiltracijom iz rijeke Save; (2) infiltracijom oborina; (3) infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže; (4) dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika; te (5) dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica. Analizom karata ekvipotencijala utvrđeno je da Sava za vrijeme visokih voda napaja vodonosnik duž cijelog toka, dok za vrijeme srednjih i niskih voda na pojedinim dijelovima toka dolazi do dreniranja vodonosnika što nepovoljno utječe na razine podzemne vode, a s time i na raspoložive količine za vrijeme dužih sušnih razdoblja (Bačani i Posavec, 2009). Sava je svojim koritom usječena u aluvijalne holocenske naslage koje su dominantno zastupljene šljuncima izrazito visoke hidrauličke vodljivosti. U zapadnim predjelima vodonosnika

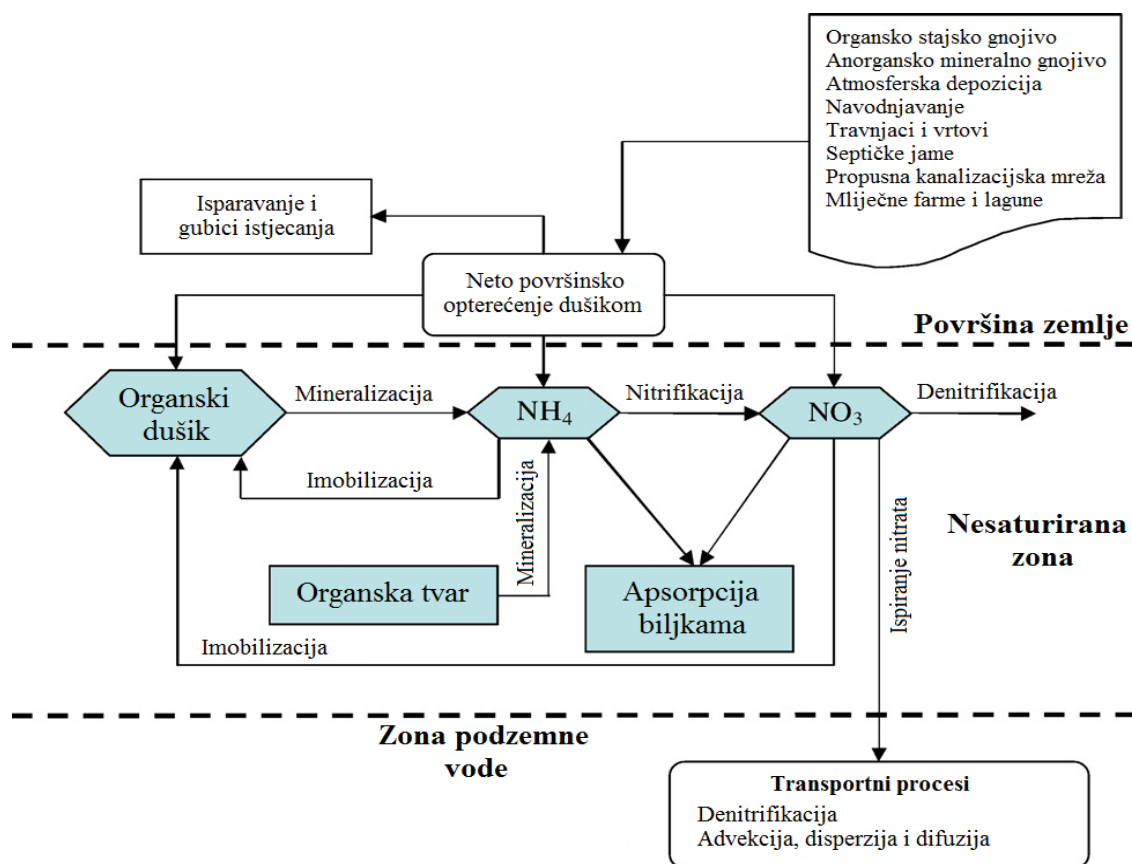
hidraulička vodljivost je vrlo visoka i premašuje 3000 m/dan, dok dalje prema istoku opada, pa tako kod Črnkovca iznosi oko 2000 m/dan, a nešto istočnije i manje od 1000 m/dan (Urumović i Mihelčić, 2000).

3. Nitrati u podzemnoj vodi

Europska unija i Svjetska zdravstvena organizacija (engl. World Health Organization - WHO) su postavile granicu koncentracije u vodi za piće od 50 mg dušika (NO_3) po litri, koja je jednaka i u Republici Hrvatskoj, a određena je Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (*NN, br. 125/13*). Pravilnik je stupio na snagu 11. listopada 2013. godine. Posljedice povišenih koncentracija nitrata u vodi za piće mogu uzrokovati razne bolesti kod djece i odraslih (kao što je methemoglobinemija ili rak). Također, uz navedene zdravstvene probleme višak nutrijenata može također dovesti do negativnih utjecaja na okoliš kao što je eutrofikacija površinskih voda (Filipović i dr., 2013). U Republici Hrvatskoj je najviše istraživanja kvalitete podzemne vode provedeno na području zagrebačkog i samoborskog vodonosnika, gdje se nitrati pojavljuju u zamjetnim koncentracijama u podzemnoj vodi priljevnih područja svih crpilišta. Podzemna voda iz varaždinskog vodonosnika također je onečišćena nitratima, te takva činjenica predstavlja veliki problem za tamošnje stanovništvo.

Ispiranje nitrata iz nesaturirane zone je složena interakcija mnogih čimbenika, kao što su: korištenje zemljišta, površinsko opterećenje dušikom (engl. - „Net on-ground nitrogen loadings“), prihranjivanje podzemnih voda, dinamika dušika u tlu, značajke tla, te dubina vodnog lica (*Slika 3.1*). Vremenske razlike u ispiranju nitrata s površine uglavnom su pod utjecajem navedenih parametara, od kojih mnogi variraju u vremenu. Glavni izvori dušika na površini su stajski gnoj, anorganska mineralna gnojiva, atmosferska depozicija, navodnjavanje, travnjaci i vrtovi, septičke jame i propusna kanalizacijska mreža. Li i dr. (2010) navode kako su nitrati vjerojatno najraširenija onečišćivala podzemne vode u svijetu, te kako je onečišćenje prvenstveno uzrokovano ljudskim aktivnostima, uključujući upotrebu umjetnih gnojiva, stajskog gnojiva i drugih organskih ostataka u regijama s razvijenom poljoprivredom, kanalizacijskim otpadnim vodama u urbanim regijama, te povećanim taloženjem dušika iz atmosfere. U gusto naseljenim stambenim područjima bez kanalizacijskog sustava, septički sustavi proizvode znatne količine dušika, posebno u

obliku amonijevog i organskog dušika (Almasri, 2007). Iz tih izvora, dušik dospijeva do nesaturirane zone u tri oblika: kao organski dušik, amonijev dušik i u obliku nitrata. Od ukupnog dušika dodanog u tlo, 50% uzima biljka, oko 25% se veže u tlu i oko 25% se gubi putem ispiranja, denitrifikacije i drugih mehanizama (Filipović i dr., 2013).



Slika 3.1. Shematski prikaz procesa koji određuju pojavu nitrata u podzemnim vodama (prema Almasri, 2007)

Zbog navedenog, od izuzetne je važnosti razumijeti procese koji se javljaju u ciklusu kruženja dušika, a to su: mineralizacija, imobilizacija, nitrifikacija i denitrifikacija.

Mineralizacija je proces stupnjevitog razgrađivanja mrtve organske tvari preko niza sve jednostavnijih spojeva do konačnih mineralnih spojeva od kojih su i bili izgrađeni (CO_2 , H_2O , NH_3 i mineralni oblici biogenih makro i mikro elemenata) (http://www.medp.unist.hr/moduli/pedologija/predavanja/Pedogenetski_procesi.pdf, 2011), dok je imobilizacija proces koji pretvara hranjive tvari u tlu iz pristupačnih u nepristupačne. **Nitrifikacija** je proces biološke oksidacije amonijevih iona. Odvija se u dva stupnja; prvo do nitrita (NO_2), a zatim u nitrata (NO_3). Za proces su nužne kemoautotrofne

bakterije koje koriste anorganski ugljik kao izvor staničnog ugljika, pospješuju reakcije koje se mogu opisati sljedećim formulama:



Tako nastali nitrati su biljci pristupačni, utječu na rast biljke ili u tlu mogu biti reducirani procesom denitrifikacije (Filipović i dr., 2013).

Denitrifikacija je kemijski proces u kojem nitratni i nitritni dušik pod utjecajem denitrifikacijskih bakterija prelazi u slobodni dušik ili dušikove okside. Denitrifikacija se odvija u specifičnim uvjetima, gdje je slaba prisutnost kisika, te bakterije koriste kisik iz drugih izvora. Takvi uvjeti mogu nastati u nekim tlima, podzemnoj vodi, močvarnim područjima, te riječnim i morskim sedimentima (Filipović, 2012). Denitrifikacija bakterijama je često ograničena s dostupnošću hranjivih tvari, te stabilnošću elektron-donora kao što je otopljeni organski ugljik, sedimentna organska tvar ili sumpor u reduciranoj formi. Neke studije su pokazale da sadržaj izotopa kisika u nitratima može biti koristan za praćenje izvora nitrata, osobito kada je riječ o gnojivima na bazi nitrata (Wassenaar, 1995).

Kako je opisano na *Slici 3.1*, prostorna raspodjela dušika u podzemnoj vodi, funkcija je površinskih opterećenja dušikom koji dolazi iz različitih izvora i područja, te dinamike tla i uvjeta koji prevladavaju u podzemnoj vodi. Koliko brzo će doći do izmjene dušika u tlu, odnosno vremena ulaska dušika u tlo i njegova ispiranja u podzemnu vodu kontrolira debljina i sastav tla. Glavni procesi na površini koji uzrokuju ulazak onečišćivala u tlo su oborine i navodnjavanje. Procjeđivanje oborinskih voda se može opisati s dva procesa: infiltracijom u tlo te procjeđivanjem kroz tlo. Procjeđivanje vode i onečišćivala u nizinskim područjima ovisi, osim o značajkama tala i vodonosnih sustava, i o oborinama, površinskom otjecanju, interakciji podzemnih i površinskih voda, kretanju podzemnih voda, drenaži, poplavama i vodi koja je zadržana u porama tla. Dušična gnojiva u tlu ili u plitkom procjednom sloju oksidiraju, a kao konačan produkt oksidacije nastaju ioni nitrata. Nitrati će se zato uvijek pojavljivati u oksidativnim uvjetima. Nitratni ioni, kao anioni, nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te su zbog toga

podložni ispiranju u dublje slojeve tla i podzemnu vodu, a iz podzemne vode mogu biti uklonjeni samo procesima redukcije (Appelo i Postma, 2005). Hooda i dr. (2000) u svojem radu iznose zaključke da je 97 – 98% dušika koji se ispire u obliku nitrata. Jedan od najvažnijih faktora koji utječe na koncentraciju nitrata u podzemnim vodama svakako su količina i raspored oborina. Na koncentraciju nitrata u podzemnoj vodi najviše utječu procesi denitrifikacije i razrjeđenja (Pauwels i dr., 2000). Također je utvrđeno da se povećanjem količine oborina povećava i koncentracija nitrata. Međutim, Pauwels i dr. (2000) su svojim istraživanjima utvrdili da pri ekstremnim oborinama dolazi do smanjenja koncentracije nitrata u podzemnoj vodi, što navode i Schmalz i dr. (2008) u svojim istraživanjima. Mesić i dr. (2002) ističu u svojem radu kako promjene u načinu korištenja tla mogu utjecati na povećanje ili smanjenje ispiranja dušika, pri čemu su naročito značajni procesi mineralizacije organske tvari. Oborine utječu na brzinu procjeđivanja nitrata i procese razgradnje gnojiva, te se s povećanjem oborina povećava i koncentracija dušika u podzemnim vodama (Filipović i dr., 2013).

Ukoliko se dušična gnojiva upotrebljavaju na pjeskovitim tlima, koja ne sadrže minerale glina, ioni nitrata se ne vežu na adsorpcijski kompleks tla, te imaju veći potencijal ispiranja i predstavljaju veću opasnost za podzemnu vodu. Naime, ako se radi o amonijevim dušičnim ionima, oni se kao pozitivno nabijeni lako vežu na negativno nabijene glinovite čestice u tlu i na taj način predstavljaju vrlo malu opasnost za podzemnu vodu. Problem predstavljaju nitrati koji su također negativno nabijeni pa ih čestice glina odbijaju od sebe i na taj način ih ne mogu zadržati u tlu (Hajhamad i Almasri, 2009). Udio glina u tlu zapravo određuje koju dubinu će onečišćivala, u ovom slučaju nitrati, dosegnuti u tlu, odnosno hoće li dospjeti do podzemne vode. U oba slučaja, utjecaj onečišćivala je štetan. Ako se zadržava u tlu štetan je za usjeve, a ako se ispire kroz tlo, predstavlja opasnost za podzemne vode.

Posljednjih godina sve češće se u intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji koristi gnojivo urea zbog svoje pristupačne cijene i visokog sadržaja dušika (N=46%). Međutim, njezina primjena na površini tla može dovesti do procesa volatizacije u obliku amonijaka (NH_3). Volatizacija je prisutna kod svih dušičnih gnojiva na bazi amonijaka, kao što je gnojivo urea. Nakon primjene, urea se vrlo brzo razgrađuje do amonijaka, jer je jako topiva u vodi. Kako se temperatura povećava, tako se povećava i njezina topljivost i brzina razgradnje. Nakon primjene na tlo, volatizacija uree usko je povezana sa sadržajem vode u tlu, ali i s količinom oborina. Kako je sadržaj vode u tlu pod snažnim utjecajem oborina,

prema nekim istraživanjima već i mala količina oborina (<15 mm) povećava volatilizaciju i smanjuje ispiranje u dublje slojeve tla (Filipović, 2012).

4. Procjena podrijetla nitrata

Za procjenu podrijetla nitrata u podzemnoj vodi, nužno je provoditi brojna mjerenja, analize, usporedbe i procjene. Shodno tome, mjerenja koncentracija nitrata se moraju mjeriti u različitim klimatskim uvjetima/godišnjim dobima. Razlike u procesima kretanja onečišćenja između zimskog razdoblja, bez usjeva i razdoblja kada je na tlu uzgajana neka poljoprivredna kultura, te između suhog i vlažnog dijela godine su značajne. Generalno gledajući te razlike su specifične kako prostorno tako i vremenski.

U poljoprivredno aktivnim područjima, potrebno je razmotriti mogućnosti monitoringa s ciljem minimiziranja primjene dušičnih gnojiva (Almasri, 2007). Transport onečišćivala u podzemlju ovisan je o tečenju procjedne i podzemne vode, stoga je nužno utvrditi smjerove toka podzemne vode koji reguliraju transport onečišćivala (Nakić i dr. 2007). Teško je provesti točno kvantificiranje količine ispranih nitrata zbog složenih interakcija obrađivanja zemljišta, površinskog opterećenja dušikom, prihranjivanja vodonosnika, dinamike dušika u tlu, fizičkih i kemijskih značajki tla, te njegove dubine. Kada se provodi analiza i modeliranje onečišćenja nitratima, bitno je razumijeti interakciju spomenutih čimbenika jer je ispiranje nitrata u podzemne vode promjenjivo u prostoru kao i njihova koncentracija u podzemnim vodama (Almasri, 2007).

Mnogo je istraživanja na području Republike Hrvatske provedeno vezano uz ispiranje dušika i njegov utjecaj na podzemne vode. Mesić i dr. (2003) proveli su istraživanja utjecaja primjene različitih doza dušičnih gnojiva, u rasponu od 0 kg N ha^{-1} do 300 kg N ha^{-1} , na raspodjelu koncentracija nitrata u drenažnoj vodi koje su varirale od $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ do $27,5 \text{ mg L}^{-1}$. Mesić i dr. (2009) prikazali su gubitke dušika ispranog u drenažnoj vodi. Autori ukazuju na činjenicu da se ispere 8 – 12% od ukupne količine primijenjenog dušika.

Za određivanje podrijetla nitrata u podzemnim vodama najčešće se provode analize izotopa dušika i kisika. Određeni izvori nitrata imaju karakterističan izotopni sastav, stoga je tehnika stabilnih izotopa korisna za vrednovanje izvora dušika. Nitrati koji proizlaze iz organskog dušika u tlu, umjetnih gnojiva, životinjskog otpada, kanalizacijskih otpadnih

voda i taloženjem iz atmosfere su uglavnom dominantna vrsta u podzemnim vodama. U mnogim slučajevima, ti izvori proizvode nitrat s prepoznatljivim omjerom $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

Stabilni izotopi dušika i kisika vrlo su korisni u otkrivanju izvora nitrata, te njihove prisutnosti u površinskim ili podzemnim vodama. $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrat}}$ (nitrat-dušik) i $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrat}}$ (nitrat-kisik) omjeri izotopa koriste se za određivanje prisustva nitrata te identifikaciju njihovih izvora u vadoznoj zoni tla i podzemnoj vodi.

Dušik se u prirodi javlja u obliku dva stabilna izotopa: ^{14}N u prirodnom obilju od 99,62% i ^{15}N koji manje obiluje, te ga ima samo 0,38%, dok se njegova najveća količina javlja u atmosferi u obliku elementarnog plina N_2 . Mjerenje $\delta^{15}\text{N}$ u nitratu iz podzemne vode može dati informacije o denitrifikaciji i izvoru onečišćenja nitratima (Wassenaar, 1995). Tipične vrijednosti omjera izotopa $\delta^{15}\text{N}$ i izotopa $\delta^{18}\text{O}$ u otopljenom nitratu iz različitih izvora nitrata izražene u promilima prikazane su u *Tablici 4.1*. Omjeri stabilnih izotopa dušika ^{15}N u nitratima često se koriste za razlikovanje različitih izvora nitrata u podzemnim vodama. Vrijednosti $\delta^{15}\text{N}$ koriste se kako bi se moglo utvrditi jesu li izvor onečišćenja anorganska mineralna gnojiva, kada su vrijednosti $\delta^{15}\text{N}$ u rasponu od -4 do +4 ‰, ili životinjski otpad i kanalizacija kada su vrijednosti $\delta^{15}\text{N}$ od +8 do +16 ‰, dok se vrijednosti $\delta^{15}\text{N}$ organskog dušika iz tla kreću od +4 do +9 ‰ (Wassenaar, 1995). Li i dr. (2010) navode kako su vrijednosti $\delta^{15}\text{N}$ kod životinjskog otpada i kanalizacije od +2 do +8 ‰.

Početkom 1990-ih u kombinaciji s $\delta^{15}\text{N}$ iz nitrata, počeo se koristiti i $\delta^{18}\text{O}$ iz nitrata s ciljem preciznijeg definiranja izvora onečišćenja povezanih s povišenim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi. Razvojem ove metode pojednostavljeno je određivanje $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u nitratu iz jako malih uzoraka vode (<8 ml), ali i malih koncentracija. Wassenaar (1995) navodi kako uslijed smanjenja koncentracija nitrata, rastu vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ tijekom procesa denitrifikacije.

Tablica 4.1. Raspon vrijednosti izotopa dušika i kisika pri određenim potencijalnim izvorima onečišćenja (Motzer, 2006)

Potencijalni izvori onečišćenja	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Komercijalna gnojiva	-4 do +4	-18 do +26
Životinjski i ljudski otpad	>+10	-4 do +12
Precipitacija iz oborina	-3	-18 do +60
Organski dušik u tlu	+4 do +9	+1 do -4

4.1. Statistička korelacija

Da bi se moglo povezati, odnosno izračunati povezanost dvije varijable može se koristiti korelacija. Vrijednost korelacije se može iskazati brojčano pomoću koeficijenta korelacije koji nema mjernu jedinicu i najčešće se izražava brojem s dva decimalna mjesta. Najčešće se koriste Pearson-ov i Spearman-ov koeficijent korelacije, dok se njihova statistička značajnost iskazuje vrijednošću „p“. Tumačiti se smiju samo statistički značajni koeficijenti korelacije. Koeficijent korelacije pokazuje u kojoj su mjeri promjene vrijednosti jedne varijable povezane s promjenama vrijednosti druge varijable. Informacije o smjeru povezanosti daju predznaci + ili –.

Pri određivanju statističke značajnosti koeficijenta korelacije kao granica između statistički značajnih i statistički neznačajnih koeficijenta uzima se vrijednost 0,05. Ukoliko je $p < 0,05$ koeficijent korelacije je značajan i tada se smije tumačiti, no ako je $p > 0,05$ koeficijent korelacije nije značajan i bez obzira na njegovu vrijednost ne smije se tumačiti. Jačina povezanosti između varijabli ovisi o veličini koeficijenta korelacije, kako je prikazano u *Tablici 4.2*.

Pojedini autori povezuju dobru statističku povezanost između NO_3^- i Cl^- , te NO_3^- i Na^+ iona s izvorima onečišćenja koji dolaze iz gradskog ili životinjskog otpada. Jeong (2001) povezuje visoku korelaciju između NO_3^- , Cl^- i Na^+ s gradskim izvorima onečišćenja, kao što su propusni kanalizacijski sustavi i komunalni otpad na odlagalištima otpada. Vidal i dr. (2000) i Rodvang i dr. (2004) ističu da je ta povezanost u skladu s izvorom kao što je životinjski otpad. Tamo gdje statistička korelacija između ovih iona nije

značajna, smatra se da je umjetno mineralno gnojivo jedini izvor onečišćenja ili prisutnost dušika dolazi iz različitih izvora, poljoprivrednih i gradskih (Moratalla i dr., 2009). Budući da mineralna gnojiva ne sadrže Cl, a Na tek kao sekundarno hranjivo, takva činjenica podržava prethodne tvrdnje raznih autora. Glavni ioni koji se pojavljuju u stajskom gnojivu su K, N, P, Cl, Ca, Mg i Na (American Society of Agricultural Engineers - ASAE, 2000). Zbog toga je provedena korelacija između NO_3^- i Cl^- i NO_3^- i Na^+ iona. Moratalla i dr. (2009) ističu kako su velike poljoprivredne površine, farme i stočarske aktivnosti jedan od glavnih čimbenika odgovornih za povećanje količine nitrata u podzemnoj vodi. Također tu pripada i prekomjerna primjena umjetnih gnojiva. Unatoč tome, takvi izvori onečišćenja nitratima su manje značajni nego otpadne vode u urbanim sredinama.

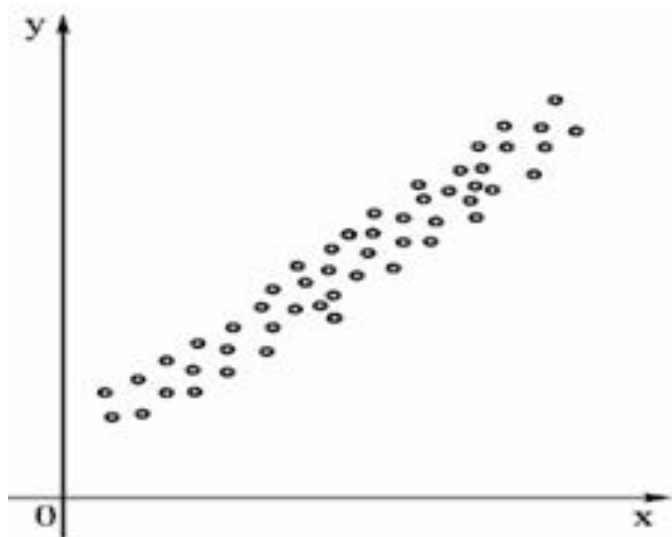
Tablica 4.2. Prikaz jačina povezanosti između varijabli na temelju apsolutne vrijednosti koeficijenta korelacije (Papić, 2008)

APSOLUTNA VRIJEDNOST KOEFIJENTA KORELACIJE	JAČINA POVEZANOSTI IZMEĐU VARIJABLI
$ r = 1$	Potpuna korelacija
$0,8 \leq r < 1$	Jaka korelacija
$0,5 \leq r < 0,8$	Srednje jaka korelacija
$0,2 \leq r < 0,5$	Relativno slaba korelacija
$0 < r < 0,2$	Neznatna korelacija
$ r = 0$	Potpuna odsutnost korelacije

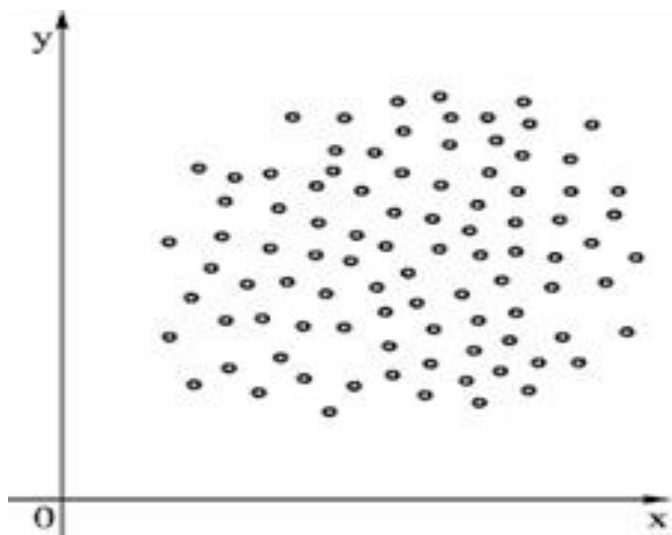
Kod korelacijske analize, polazna točka je dijagram rasipanja (*Slika 4.1 i 4.2*), odnosno grafički prikaz točaka u koordinatnom sustavu. Dijagram rasipanja prvenstveno se koristi kako bi se na jednostavan vizualan način uočila povezanost između dvije varijable. Specifičan oblik pojedinih grafikona daje nam jasne indikacije o kakvoj vrsti povezanosti se radi. Na temelju pravilnosti u rasporedu točaka se može zaključiti jesu li varijable korelirane ili nisu. Za konstrukciju dijagrama rasipanja potrebno je nezavisnu varijablu postaviti na apscisu, a zavisnu na ordinatu koordinatnog sustava. Nezavisna varijabla je varijabla za koju se pretpostavlja da uzrokuje promjenu u drugoj varijabli (u zavisnoj

varijabli). U ovom slučaju, nezavisne varijable predstavljaju Cl^- i Na^+ , dok je NO_3^- zavisna varijabla.

Iz oblika dijagrama rasipanja može se otprilike odrediti o kakvoj povezanosti promatranih varijabli se radi.



*Slika 4.1. Primjer dijagrama rasipanja kada postoji korelacija
(prema <http://people.etf.unsa.ba/~ksokolija/c/ug/pees/definicije.html>)*



*Slika 4.2. Primjer dijagrama rasipanja kada korelacija ne postoji
(prema <http://people.etf.unsa.ba/~ksokolija/c/ug/pees/definicije.html>)*

Ukoliko se oblak točaka može aproksimirati linijom, tada postoji korelacija dviju varijabli, no ukoliko je oblak točaka raspršen, korelacija između varijabli je neznatna ili ne postoji.

4.2. Pearson-ov koeficijent korelacije (r)

Pearsonov koeficijent korelacije je parametarski koeficijent korelacije. Za njegov izračun koriste se realni izmjereni podaci.

Pearson-ov koeficijent korelacije koristi se za varijable na intervalnoj ili omjernoj ljestvici, koja sadrži brojčane podatke koji su u linearnom odnosu. Njihov linearni odnos može se očitati s točkastog dijagrama. Ukoliko su podaci međusobno povezani, a nisu u linearnom odnosu tada se Pearsonov koeficijent korelacije ne može izračunati.

Vrijednosti mogu biti u rasponu od -1 do +1. Ukoliko mu je vrijednost pozitivna, odnosno u rasponu od 0 do +1, ona ukazuje na sukladan rast vrijednosti obje varijable, što znači da porastom vrijednosti jedne varijable raste i vrijednost druge varijable. No, ukoliko mu je vrijednost negativna, odnosno u rasponu od -1 do 0, to ukazuje na sukladan porast vrijednosti jedne varijable, a pad vrijednosti druge varijable. Kada je vrijednost koeficijenta korelacije jednaka 0, tada ne postoji linearna povezanost među podacima, odnosno poznavanjem vrijednosti jedne varijable ne može se ništa zaključiti o vrijednosti druge varijable (Ličina i Lisjak, 2014).

Primjena ovog koeficijenta zahtijeva normalnu raspodjelu podataka, tj. simetričnost distribucije barem jedne varijable te dovoljno velik uzorak ($n \geq 30$). Kada su zadovoljena sva tri uvjeta, linearnost, simetričnost distribucije i dovoljna veličina uzorka, Pearson-ov koeficijent korelacije se može računati.

Simbol „r“ predstavlja Pearson-ov koeficijent korelacije, izračunava se na temelju podataka iz uzorka, a prikazan je slijedećim izrazom:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 * \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.1.)$$

gdje su X i Y vrijednosti varijabli.

4.3. Spearman-ov koeficijent korelacije (ρ)

Spearmanov koeficijent korelacije je neparametarski koeficijent korelacije jer se koriste rangovi dobiveni na temelju izmjerenih podataka. Spearmanov koeficijent korelacije označava se sa „ ρ “.

Računa se prema formuli:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^N d_i^2}{N^3 - N} \quad (4.2.)$$

Pritom je:

N – broj podataka

d_i^2 – kvadrat razlike između rangova prve i druge varijable

Razlika rangova dobije se iz slijedećih izraza:

$$d = r(x_i) - r(y_i) \quad , \quad (4.3.)$$

$r(X)$ – rang nezavisne varijable

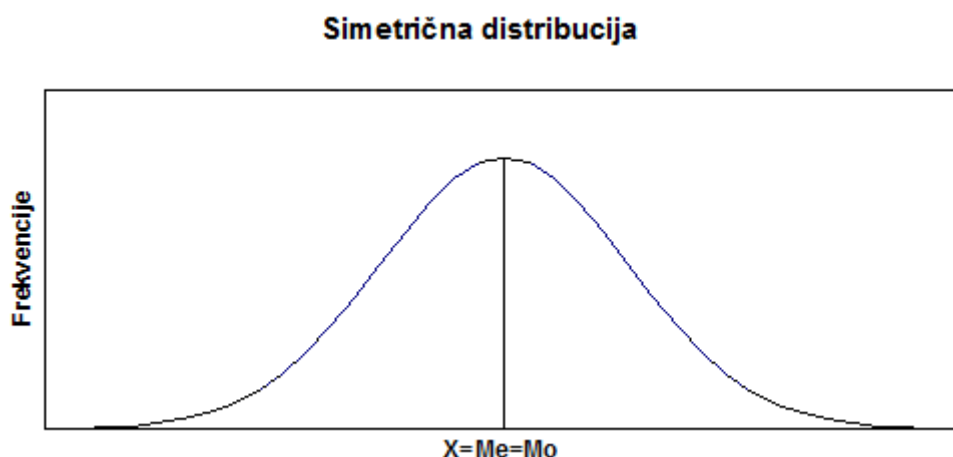
$r(Y)$ – rang zavisne varijable

Vrijednosti varijable se rangiraju na način da se najmanjoj izvornoj vrijednosti pridružuje rang 1, sljedećoj većoj rang 2 te tako svakoj većoj vrijednosti rang više. Moguće je rangirati vrijednosti i obrnutim redoslijedom, no vrlo je važno da obje varijable budu rangirane na isti način (Ličina i Lisjak, 2014).

Spearmanov koeficijent se može izračunati kada jedan od skupa podataka slijedi ordinalnu ljestvicu ili kada raspodjela podataka značajno odstupa od normalne raspodjele, te postoje podaci koji značajno odstupaju od većine izmjerenih. Za Spearmanov koeficijent korelacije nije nužna linearna povezanost podataka kao kod Pearsonovog koeficijenta, a može se izračunati i na manjim uzorcima ($n < 30$).

4.4. Normalna razdioba

Normalna razdioba ili Gaussova krivulja potpuno je određena s dva parametra: aritmetičkom sredinom, koja određuje os simetrije i standardnom devijacijom podataka, koja određuje širinu raspodjele i točan oblik osi. Krivulja je simetričnog oblika, nema nultočaka i ne siječe os x , već joj se samo približava. Specifičnost krivulje je ta što se 50% podataka za koje se krivulja crta nalazi na jednoj strani krivulje, dok je ostalih 50% podataka na drugoj strani. Oblik krivulje mijenja se ovisno o veličini standardne devijacije i aritmetičke sredine. Smanjenje standardne devijacije dovodi do uske i visoke krivulje, a povišenje standardne devijacije do široke i niske. Da bi se pri nekom mjernju dobila normalna razdioba, moraju biti ispunjeni neki uvjeti: da postoji velik broj rezultata, da su sva mjerenja provedena istom metodom i u što sličnijim vanjskim prilikama, te da skupina koja se mjeri bude heterogena po svojstvu koje se mjeri, a homogena po svim ostalim svojstvima. Primjer normalne razdiobe prikazan je na *Slici 4.3*.



Slika 4.3. Krivulja normalne ili Gaussove razdiobe

(prema <http://www.erf.unizg.hr/docs/skripte/ERF-Statistika-Nikolic.pdf>)

4.5. Statistička značajnost i p-vrijednost

Statistička značajnost daje odgovor na pitanje je li utjecaj uvjeta (činitelja) koji se istražuju, izazvao promjene u promatranom svojstvu ili je do promjena došlo stjecajem okolnosti, tj. “nekontroliranih uvjeta”. Ocjenu statističke značajnosti donosimo na osnovi

„nul-hipoteze“, koja pretpostavlja da za neko svojstvo nema razlike između skupina podvrgnutih različitom utjecaju.

Nul-hipoteza se prihvća ako testiranjem nije utvrđena statistički značajna razlika, a odbacuje ako je testiranjem utvrđena statistički značajna razlika. P-vrijednost predstavlja statističku značajnost koeficijenta korelacije. Na temelju p-vrijednosti utvrđuje se postoji li dovoljno dokaza za odbacivanje nul-hipoteze. Najčešća razina značajnosti iznosi 0,05 (5%), što konkretno znači da se p-vrijednost uspoređuje s razinom značajnosti od 0,05. Ukoliko je ustanovljeno da p-vrijednost iznosi manje od 0,05 ($p < 0,05$) nul-hipoteza se odbacuje, a razlike se proglašavaju statistički značajnima. Ukoliko je $p \geq 0,05$ nul-hipoteza se ne odbacuje, a razlike se proglašavaju statistički neznačajnim.

Za testiranje statističke značajnosti razlike između dvije aritmetičke sredine, odnosno za dvije nezavisne skupine podataka može se koristiti „t-test“. Takav test uzima u obzir t-statistiku, t-distribuciju i stupnjeve slobode kako bi se odredila p-vrijednost. Broj stupnjeva slobode je broj vrijednosti u konačnom statističkom izračunu koji smije varirati. T-test je jedan od brojnih testova za testiranje hipoteza. Za t-test je bitna pretpostavka da slučajna varijabla ima normalnu razdiobu, međutim, ako je uzorak dovoljno velik ($n > 30$), može se provoditi ovaj test bez obzira na razdiobu slučajne varijable (Pfaff, 2012). Za usporedbu tri ili više varijabli koristi se analiza varijance (ANOVA). Ovakva analiza zahtjeva tri uvjeta: normalnu razdiobu podataka, homogenost varijanci, te varijabla mora biti mjerena najmanje intervalnom ljestvicom.

T-test je korišten i u ovom radu, kako bi se utvrdila statistička značajnost dobivenih koeficijenata korelacije. Korišten je u programu MS Excel.

Postupak:

1. Postavka hipoteze: $H_0 : r = 0$

$H_1 : r \neq 0$

2. Izračun t-funkcije prema formuli:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad (4.4.)$$

Pritom je:

\bar{x} - srednja vrijednost prve skupine podataka

\bar{y} - srednja vrijednost druge skupine podataka

S_1^2 – standardna devijacija prve skupine podataka

S_2^2 – standardna devijacija druge skupine podataka

N_1 – broj varijabli u prvoj skupini podataka

N_2 – broj varijabli u drugoj skupini podataka

Postoji još jedna mogućnost provjere statističke značajnosti koeficijenta korelacije, a to je primjena tablice s kritičnim vrijednostima Pearson-ovog i Spearman-ovog koeficijenta korelacije, koje su navedene uz određeni broj podataka (n) ili uz stupnjeve slobode ($n-2$). Njezina se primjena preporuča ukoliko je broj podataka manji od 30 ($n < 30$), u suprotnom, ako ima više podataka, za provjeru statističke značajnosti koristi se t-test.

Tablica 4.3 je Pearson-ova tablica statističke značajnosti koja pokazuje kritične vrijednosti (t) uz odgovarajuće stupnjeve slobode (SS ili df). Prikazuje razine značajnosti od 95 i 99%. Tablica se može koristiti, dodatno uz t-test za testiranje značajnosti Pearson-ovog koeficijenta korelacije ukoliko je $n < 30$. Uspoređuju se vrijednosti koeficijenta korelacije s kritičnim vrijednostima iz tablice.

Broj stupnjeva slobode izračunava se na sljedeći način:

$$SS = (N_1 - 1) + (N_2 - 1) \quad (4.5.)$$

Tablica 4.3. Pearsonova tablica kritičnih vrijednosti, kojom se testira statistička značajnost Pearson-ovog koeficijenta korelacije
(iz <http://www.biologyforlife.com/correlation.html>)

<i>df(N – 2)</i>	.05	.01	<i>df(N – 2)</i>	.05	.01
1	.997	1.000	31	.344	.442
2	.950	.990	32	.339	.436
3	.878	.959	33	.334	.430
4	.812	.917	34	.329	.424
5	.755	.875	35	.325	.418
6	.707	.834	36	.320	.413
7	.666	.798	37	.316	.408
8	.632	.765	38	.312	.403
9	.602	.735	39	.308	.398
10	.576	.708	40	.304	.393
11	.553	.684	41	.301	.389
12	.533	.661	42	.297	.384
13	.514	.641	43	.294	.380
14	.497	.623	44	.291	.376
15	.482	.606	45	.288	.372
16	.468	.590	46	.285	.368
17	.456	.575	47	.282	.365
18	.444	.562	48	.279	.361
19	.433	.549	49	.276	.358
20	.423	.537	50	.273	.354
21	.413	.526	60	.250	.325
22	.404	.515	70	.232	.302
23	.396	.505	80	.217	.283
24	.388	.496	90	.205	.267
25	.381	.487	100	.195	.254
26	.374	.479	200	.138	.181
27	.367	.471	300	.113	.148
28	.361	.463	400	.098	.128
29	.355	.456	500	.088	.115
30	.349	.449	1000	.062	.081

Ukoliko je vrijednost Pearson-ovog koeficijenta korelacije veća ili jednaka od kritične vrijednosti, tada se rezultat proglašava statistički značajnim, u suprotnom, kada je Pearson-ov koeficijent korelacije manji od kritične vrijednosti, tada rezultat nije statistički značajan.

Postoji također i tablica kritičnih vrijednosti za testiranje statističke značajnosti Spearman-ovog koeficijenta korelacije. Spearman-ova Tablica 4.4 također služi za uspoređivanje vrijednosti koeficijenta korelacije s kritičnom vrijednošću iz tablice, te vrijede ista pravila kao i kod Pearson-ove tablice. No, kod ove tablice kritične vrijednosti se nalaze uz odgovarajući broj podataka (n).

Tablica 4.4. Spearmanova tablica kritičnih vrijednosti (Zar, 1984)

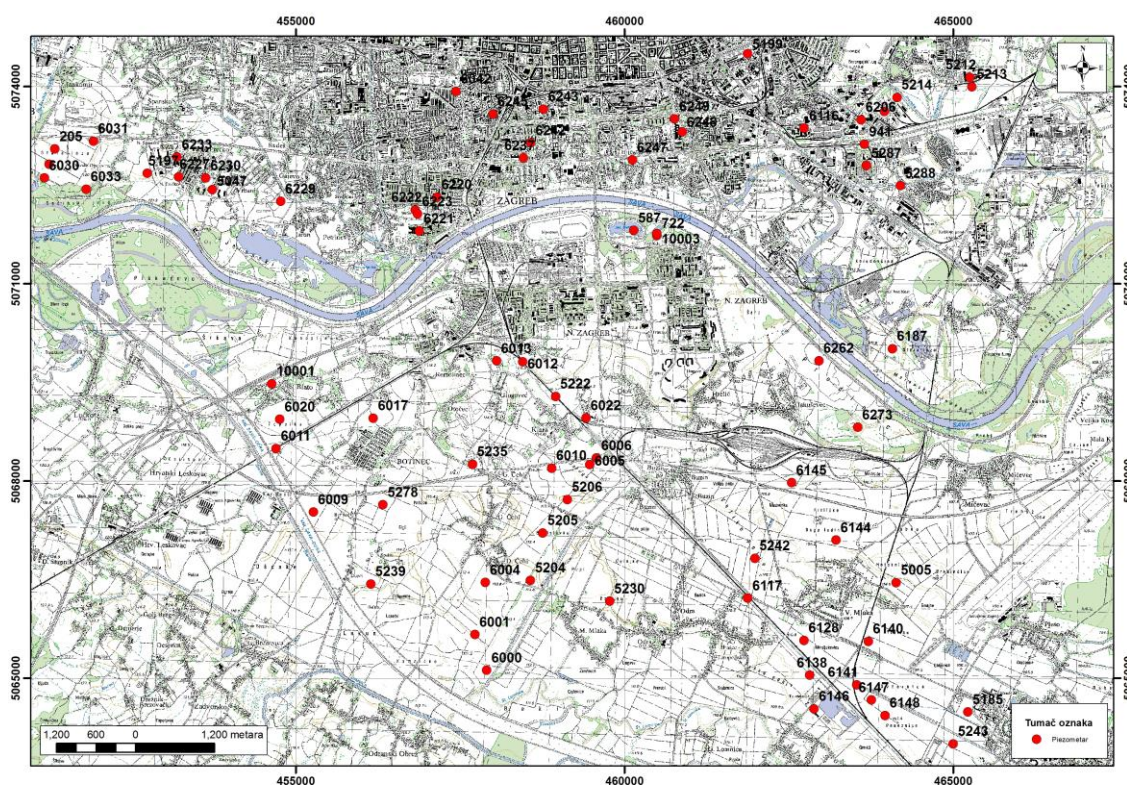
$\alpha(2):$ $\alpha(1):$ n	0.50 0.25	0.20 0.10	0.10 0.05	0.05 0.025	0.02 0.01	0.01 0.005	0.005 0.0025	0.002 0.001	0.001 0.0005
4	0.600	1.000	1.000						
5	0.500	0.800	0.900	1.000	1.000				
6	0.371	0.657	0.829	0.886	0.943	1.000	1.000		
7	0.321	0.571	0.714	0.786	0.893	0.929	0.964	1.000	1.000
8	0.310	0.524	0.643	0.738	0.833	0.881	0.905	0.952	0.976
9	0.267	0.483	0.600	0.700	0.783	0.833	0.867	0.917	0.933
10	0.248	0.455	0.564	0.648	0.745	0.794	0.830	0.879	0.903
11	0.236	0.427	0.536	0.618	0.709	0.755	0.800	0.845	0.873
12	0.217	0.406	0.503	0.587	0.678	0.727	0.769	0.818	0.846
13	0.209	0.385	0.484	0.560	0.648	0.703	0.747	0.791	0.824
14	0.200	0.367	0.464	0.538	0.626	0.679	0.723	0.771	0.802
15	0.189	0.354	0.446	0.521	0.604	0.654	0.700	0.750	0.779
16	0.182	0.341	0.429	0.503	0.582	0.635	0.679	0.729	0.762
17	0.176	0.328	0.414	0.485	0.566	0.615	0.662	0.713	0.748
18	0.170	0.317	0.401	0.472	0.550	0.600	0.643	0.695	0.728
19	0.165	0.309	0.391	0.460	0.535	0.584	0.628	0.677	0.712
20	0.161	0.299	0.380	0.447	0.520	0.570	0.612	0.662	0.696
21	0.156	0.292	0.370	0.435	0.508	0.556	0.599	0.648	0.681
22	0.152	0.284	0.361	0.425	0.496	0.544	0.586	0.634	0.667
23	0.148	0.278	0.353	0.415	0.486	0.532	0.573	0.622	0.654
24	0.144	0.271	0.344	0.406	0.476	0.521	0.562	0.610	0.642
25	0.142	0.265	0.337	0.398	0.466	0.511	0.551	0.598	0.630
26	0.138	0.259	0.331	0.390	0.457	0.501	0.541	0.587	0.619
27	0.136	0.255	0.324	0.382	0.448	0.491	0.531	0.577	0.608
28	0.133	0.250	0.317	0.375	0.440	0.483	0.522	0.567	0.598
29	0.130	0.245	0.312	0.368	0.433	0.475	0.513	0.558	0.589
30	0.128	0.240	0.306	0.362	0.425	0.467	0.504	0.549	0.580
31	0.126	0.236	0.301	0.356	0.418	0.459	0.496	0.541	0.571
32	0.124	0.232	0.296	0.350	0.412	0.452	0.489	0.533	0.563
33	0.121	0.229	0.291	0.345	0.405	0.446	0.482	0.525	0.554
34	0.120	0.225	0.287	0.340	0.399	0.439	0.475	0.517	0.547
35	0.118	0.222	0.283	0.335	0.394	0.433	0.468	0.510	0.539
36	0.116	0.219	0.279	0.330	0.388	0.427	0.462	0.504	0.533
37	0.114	0.216	0.275	0.325	0.383	0.421	0.456	0.497	0.526
38	0.113	0.212	0.271	0.321	0.378	0.415	0.450	0.491	0.519
39	0.111	0.210	0.267	0.317	0.373	0.410	0.444	0.485	0.513
40	0.110	0.207	0.264	0.313	0.368	0.405	0.439	0.479	0.507
41	0.108	0.204	0.261	0.309	0.364	0.400	0.433	0.473	0.501
42	0.107	0.202	0.257	0.305	0.359	0.395	0.428	0.468	0.495
43	0.105	0.199	0.254	0.301	0.355	0.391	0.423	0.463	0.490
44	0.104	0.197	0.251	0.298	0.351	0.386	0.419	0.458	0.484
45	0.103	0.194	0.248	0.294	0.347	0.382	0.414	0.453	0.479
46	0.102	0.192	0.246	0.291	0.343	0.378	0.410	0.448	0.474
47	0.101	0.190	0.243	0.288	0.340	0.374	0.405	0.443	0.469
48	0.100	0.188	0.240	0.285	0.336	0.370	0.401	0.439	0.465
49	0.098	0.186	0.238	0.282	0.333	0.366	0.397	0.434	0.460
50	0.097	0.184	0.235	0.279	0.329	0.363	0.393	0.430	0.456

Nastavak Tablice 4.4

$\alpha(2):$	0.50	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
$\alpha(1):$	0.25	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
n									
51	0.096	0.182	0.233	0.276	0.326	0.359	0.390	0.426	0.451
52	0.095	0.180	0.231	0.274	0.323	0.356	0.386	0.422	0.447
53	0.095	0.179	0.228	0.271	0.320	0.352	0.382	0.418	0.443
54	0.094	0.177	0.226	0.268	0.317	0.349	0.379	0.414	0.439
55	0.093	0.175	0.224	0.266	0.314	0.346	0.375	0.411	0.435
56	0.092	0.174	0.222	0.264	0.311	0.343	0.372	0.407	0.432
57	0.091	0.172	0.220	0.261	0.308	0.340	0.369	0.404	0.428
58	0.090	0.171	0.218	0.259	0.306	0.337	0.366	0.400	0.424
59	0.089	0.169	0.216	0.257	0.303	0.334	0.363	0.397	0.421
60	0.089	0.168	0.214	0.255	0.300	0.331	0.360	0.394	0.418
61	0.088	0.166	0.213	0.252	0.298	0.329	0.357	0.391	0.414
62	0.087	0.165	0.211	0.250	0.296	0.326	0.354	0.388	0.411
63	0.086	0.163	0.209	0.248	0.293	0.323	0.351	0.385	0.408
64	0.086	0.162	0.207	0.246	0.291	0.321	0.348	0.382	0.405
65	0.085	0.161	0.206	0.244	0.289	0.318	0.346	0.379	0.402
66	0.084	0.160	0.204	0.243	0.287	0.316	0.343	0.376	0.399
67	0.084	0.158	0.203	0.241	0.284	0.314	0.341	0.373	0.396
68	0.083	0.157	0.201	0.239	0.282	0.311	0.338	0.370	0.393
69	0.082	0.156	0.200	0.237	0.280	0.309	0.336	0.368	0.390
70	0.082	0.155	0.198	0.235	0.278	0.307	0.333	0.365	0.388
71	0.081	0.154	0.197	0.234	0.276	0.305	0.331	0.363	0.385
72	0.081	0.153	0.195	0.232	0.274	0.303	0.329	0.360	0.382
73	0.080	0.152	0.194	0.230	0.272	0.301	0.327	0.358	0.380
74	0.080	0.151	0.193	0.229	0.271	0.299	0.324	0.355	0.377
75	0.079	0.150	0.191	0.227	0.269	0.297	0.322	0.353	0.375
76	0.078	0.149	0.190	0.226	0.267	0.295	0.320	0.351	0.372
77	0.078	0.148	0.189	0.224	0.265	0.293	0.318	0.349	0.370
78	0.077	0.147	0.188	0.223	0.264	0.291	0.316	0.346	0.368
79	0.077	0.146	0.186	0.221	0.262	0.289	0.314	0.344	0.365
80	0.076	0.145	0.185	0.220	0.260	0.287	0.312	0.342	0.363
81	0.076	0.144	0.184	0.219	0.259	0.285	0.310	0.340	0.361
82	0.075	0.143	0.183	0.217	0.257	0.284	0.308	0.338	0.359
83	0.075	0.142	0.182	0.216	0.255	0.282	0.306	0.336	0.357
84	0.074	0.141	0.181	0.215	0.254	0.280	0.305	0.334	0.355
85	0.074	0.140	0.180	0.213	0.252	0.279	0.303	0.332	0.353
86	0.074	0.139	0.179	0.212	0.251	0.277	0.301	0.330	0.351
87	0.073	0.139	0.177	0.211	0.250	0.276	0.299	0.328	0.349
88	0.073	0.138	0.176	0.210	0.248	0.274	0.298	0.327	0.347
89	0.072	0.137	0.175	0.209	0.247	0.272	0.296	0.325	0.345
90	0.072	0.136	0.174	0.207	0.245	0.271	0.294	0.323	0.343
91	0.072	0.135	0.173	0.206	0.244	0.269	0.293	0.321	0.341
92	0.071	0.135	0.173	0.205	0.243	0.268	0.291	0.319	0.339
93	0.071	0.134	0.172	0.204	0.241	0.267	0.290	0.318	0.338
94	0.070	0.133	0.171	0.203	0.240	0.265	0.288	0.316	0.336
95	0.070	0.133	0.170	0.202	0.239	0.264	0.287	0.314	0.334
96	0.070	0.132	0.169	0.201	0.238	0.262	0.285	0.313	0.332
97	0.069	0.131	0.168	0.200	0.236	0.261	0.284	0.311	0.331
98	0.069	0.130	0.167	0.199	0.235	0.260	0.282	0.310	0.329
99	0.068	0.130	0.166	0.198	0.234	0.258	0.281	0.308	0.327
100	0.068	0.129	0.165	0.197	0.233	0.257	0.279	0.307	0.326

5. Rezultati

Podaci o sadržaju nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkog vodonosnika prikupljeni su sa 76 lokacija, odnosno 76 piezometara (*Slika 5.1*) za razdoblje od 1991. do 2013. godine. Temeljem podataka kemijskih analiza, izrađena je procjena podrijetla nitrata na temelju korelacijskog odnosa između nitrata (NO_3^-) i klorida (Cl^-), te između nitrata i natrija (Na^+).



Slika 5.1. Prikaz raspodjele piezometara na istraživanom području

U *Tablici 5.1* prikazani su rezultati na svih 76 piezometara, koji uključuju: vrijednosti koeficijenata korelacije, Pearsonovog (r) i Spearmanovog (ρ), te njihovu statističku značajnost i razdoblje uzorkovanja. Odabrani su piezometri na kojima prevladavaju oksidativni uvjeti, odnosno na kojima je koncentracija kisika veća od 2 mg/l.

Budući da je cilj ovog rada bio utvrđivanje podrijetla nitrata iz različitih izvora onečišćenja: poljoprivrednih djelatnosti, korištenja umjetnih mineralnih gnojiva, propusne kanalizacijske mreže i septičkih jama, te organskog stajskog gnojiva, izračunati su koeficijenti korelacije na temelju izmjerenih podataka o koncentracijama NO_3^- , Cl^- i Na^+ .

Od 76 piezometara na području grada Zagreba izdvojeno je 33 piezometra na kojima su izvršene dodatne analize. Posebno je odvojeno 10 piezometara koji pokazuju statistički značajnu korelaciju analiziranih parametara NO_3^- i Cl^- , te 10 piezometara na kojima vrijednosti korelacije NO_3^- i Cl^- nisu statistički značajne. Isto je izvedeno i za odnos $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$. Budući da je prilikom računanja Pearson-ovog koeficijenta korelacije potrebno ispitati jesu li podaci simetrično raspodijeljeni i jesu li linearno povezani, izrađeni su histogrami i grafovi na kojima je testirana linearnost podataka. Kako se ovaj rad bavi isključivo koncentracijama nitrata i njihovim izvorima, simetričnost u distribuciji podataka ispitivana je samo za NO_3^- . Budući da su testiranja pokazala da nisu svi podaci simetrično raspodijeljeni, računat je i Spearman-ov koeficijent korelacije koji ne zahtjeva uvjete simetričnosti i linearnosti podataka.

Tablica 5.1. Prikaz izračuna Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije te njihove statističke značajnosti za odabrane parametre

Šifra postaje	Razdoblje uzor.	r (NO3 vs. Cl)	Stat. znač.	p (NO3 vs. Cl)	Stat. znač.	r (NO3 vs. Na)	Stat. znač.	p (NO3 vs. Na)	Stat. znač.
205	1991-2013	0,32	da	0,42	da	0,18	da	0,42	da
587	2007-2013	-0,02	ne	-0,23	ne	-	-	-	-
722	2001-2013	0,11	ne	0,22	ne	-0,17	ne	-0,06	ne
941	1991-2013	0,74	da	0,80	da	0,71	da	0,75	da
5005	1999-2013	0,96	da	0,95	da	0,62	da	0,05	ne
5047	1992-2013	-0,25	ne	-0,22	ne	-0,27	ne	-0,29	ne
5185	1992-2013	0,40	-	0,33	-	0,24	-	0,19	-
5197	1991-2006	0,14	ne	0,23	da	0,33	da	0,23	ne
5199	1991-2013	-0,14	ne	0,01	ne	-0,01	ne	0,21	ne
5204	1991-2013	0,03	ne	0,14	ne	-0,04	ne	-0,17	ne
5205	1991-2013	-0,17	ne	-0,11	ne	-0,21	ne	-0,32	ne
5206	1991-2013	-0,09	ne	-0,07	ne	-0,10	ne	-0,15	ne
5212	1991-2013	0,22	ne	0,20	ne	-0,21	ne	-0,28	ne
5213	1991-2010	0,09	ne	-0,03	ne	0,04	ne	0,01	ne
5214	1991-2013	-0,19	ne	-0,12	ne	-0,03	ne	0,02	ne
5221	1991-2006	-0,05	ne	0,08	ne	-0,12	ne	-0,05	ne
5222	1991-2006	0,14	ne	0,16	ne	0,06	ne	0,06	ne
5230	1996-2013	0,90	da	0,90	da	0,79	da	0,82	da
5235	1993-2013	-0,01	ne	0,17	ne	-	-	-	-
5239	1994-2013	-0,13	ne	-0,08	ne	-0,11	ne	-0,22	ne
5242	1993-2013	0,12	ne	0,15	ne	-0,10	ne	-0,23	ne
5243	1996-2008	0,73	da	0,92	da	-0,35	ne	-0,22	ne
5278	1991-2013	-0,42	ne	-0,33	ne	-0,33	ne	-0,30	ne
5286	1992-2013	-0,31	ne	-0,39	ne	-0,20	ne	-0,21	ne
5287	1992-2013	0,38	da	0,38	da	0,25	ne	0,26	ne
5288	1991-2013	0,59	da	0,64	da	0,64	da	0,63	da
6000	1991-2013	0,05	ne	0,07	ne	0,19	da	0,19	da
6001	1991-2013	0,06	ne	0,18	da	0,08	ne	0,13	ne
6004	1992-2013	-0,11	ne	0,04	ne	-0,21	ne	-0,21	ne
6005	1992-2006	0,01	ne	-0,12	ne	0,00	ne	0,03	ne
6006	1992-2013	-0,09	ne	-0,04	ne	0,18	da	0,24	da
6009	1994-2013	0,10	ne	0,09	ne	0,02	ne	0,06	ne
6010	1994-2013	-0,04	ne	-0,06	ne	-0,13	ne	-0,09	ne
6011	1994-2013	-0,44	ne	-0,50	ne	-0,42	ne	-0,54	ne
6012	1991-2006	0,39	da	0,33	da	0,26	da	0,18	ne
6013	1991-2013	0,42	da	0,29	da	0,12	ne	-0,02	ne
6017	1991-2013	0,71	da	0,58	da	0,08	ne	0,20	ne
6020	1992-2013	-0,12	ne	-0,15	ne	0,11	ne	0,17	ne
6022	1991-2013	0,19	ne	0,10	ne	0,23	ne	0,30	da
6030	1994-2013	0,14	ne	0,34	da	0,13	ne	0,28	da
6031	1994-2013	0,03	ne	0,15	ne	0,09	ne	0,17	ne
6033	1991-2013	0,17	da	0,33	da	0,00	ne	0,09	ne
6042	2003-2013	0,66	da	0,54	da	0,64	da	0,71	da
6116	1992-2013	0,45	da	0,29	ne	0,50	da	0,38	ne
6117	1993-2013	-0,07	ne	-0,13	ne	-0,04	ne	0,01	ne
6128	1992-2013	0,28	da	0,51	da	0,39	da	0,52	da
6138	1993-2006	0,26	da	0,12	ne	0,05	ne	0,01	ne
6140	1992-2013	0,43	da	0,30	da	0,40	da	0,32	da
6141	1993-2006	0,78	da	0,77	da	0,24	da	0,49	da
6144	1993-2013	0,63	da	0,69	da	0,32	ne	0,43	da
6145	1996-2013	0,49	da	0,61	da	0,39	da	0,53	da
6146	1992-2013	0,49	da	0,64	da	0,02	ne	-0,01	ne
6147	1992-2008	0,20	ne	0,13	ne	0,23	ne	0,22	ne
6148	1992-2013	0,30	ne	0,53	da	0,38	da	0,68	da
6187	1996-2013	-0,30	ne	-0,29	ne	-0,37	ne	-0,41	ne
6206	1992-2013	-0,06	ne	-0,31	ne	0,02	ne	0,03	ne
6220	1991-2013	-0,36	ne	-0,41	ne	0,01	ne	-0,07	ne
6221	1991-2013	-0,01	ne	0,02	ne	0,26	da	0,23	da
6222	1991-2013	-0,35	ne	-0,38	ne	-0,22	ne	-0,23	ne
6223	1991-2006	-0,10	ne	-0,09	ne	-0,08	ne	-0,11	ne
6227	1992-2013	-0,35	ne	-0,32	ne	-0,16	ne	-0,26	ne
6229	1992-2006	0,02	ne	0,00	ne	-0,08	ne	-0,15	ne
6230	1992-2006	-0,34	ne	-0,39	ne	-0,26	ne	-0,35	ne
6233	1994-2013	-0,33	ne	-0,28	ne	0,04	ne	-0,06	ne
6237	1991-2013	-0,36	ne	-0,44	ne	0,11	ne	0,10	ne
6242	1991-2013	-0,06	ne	-0,04	ne	0,16	ne	0,10	ne
6243	1991-2013	0,27	da	0,35	da	0,26	da	0,40	da
6245	1991-2013	-0,27	ne	-0,32	ne	0,18	ne	0,09	ne
6247	1991-2013	-0,03	ne	-0,16	ne	0,13	ne	-0,01	ne
6248	1991-2006	-0,12	ne	-0,25	ne	0,22	ne	0,15	ne
6249	1991-2013	-0,08	ne	-0,17	ne	0,28	da	0,30	da
6262	1992-2007	-0,23	ne	-0,21	ne	0,58	ne	0,61	da
6273	1995-2007	-0,80	ne	-0,66	ne	0,47	ne	0,55	ne
10001	2007-2013	0,35	ne	0,18	ne	-	-	-	-
10003	2007-2013	-0,02	ne	-0,13	ne	-	-	-	-

5.1. Analiza statističke korelacije NO₃⁻ i Cl⁻

U *Tablici 5.3* prikazani su podaci s 10 postaja izdvojenih s obzirom na jakost korelacijske veze između parametara: uglavnom srednje jakim i jakim korelacijskim vezama ($>0,5$), te statistička značajnost istih koeficijenata. Uz Pearsonov koeficijent izračunat je i Spearmanov koeficijent korelacije, budući da ne zahtijeva normalnu distribuciju, linearnost podataka, kao ni to da broj podataka mora biti veći od 30. Je li korelacija statistički značajna ili ne, utvrđeno je t-testom koji je rađen u programu MS Excel. *Primjer 1* prikazuje funkcije koje su korištene kod računanja pojedinih varijabli, s rezultatima dobivenim na temelju podataka s postaje 205. U slučajevima kod kojih je broj podataka manji od 30, za provjeru statističke značajnosti koristila se tablica s kritičnim vrijednostima Pearsonovog i Spearmanovog koeficijenta korelacije. Pri proračunu koeficijenata korelacije korištene su koncentracije izražene u mg/l.

Primjer 1. *Primjer računanja statističke značajnosti koeficijenata korelacije (t-test) u MS Excel programu (postaja 205)*

Pearson	Funkcija u MS-excelu	opis	
r	=CORREL(A2:A142;B2:B142)	Pearsonov koef. korelacije	0,31923
r	/	Pretpostavka H=0	0
n	/	broj podataka	141
df	n-2	stupnjevi slobode	139
st	=SQRT((1-r ²)/df)	standardna devijacija	0,080381
t	=(r-r ₀)/st	t-vrijednost	3,971479
α	/	razina značajnosti	0,05
t-krit	=TINV(α;df)	Kritična vrijednost t na osnovu koje se prihvća ili odbacuje nul-hipoteza	1,977178
p-vrijednost	=TDIST(ABS(t);df;2)	Statistička značajnost povezanosti	0,00011
značajnost	=IF(t>t-krit;"da";"ne")	/	da

Obzirom da je izdvojeno po deset (10) piezometara čiji podaci pokazuju statistički značajnu korelaciju i statistički neznačajnu korelaciju, za iste je ispitana i simetričnost raspodjele podataka izradom histograma. Za izradu histograma izračunata je standardna devijacija (st) podataka, te bin-ovi koji se računaju prema Scott-ovoj (1979) formuli (5.1).

$$\text{Bin} = 3,5 \times (\text{st}) \times N^{-0,33} \quad (5.1.)$$

Histogram izrađen na temelju podataka s postaje 205 (*Tablica 5.3*) pokazuje pozitivno asimetričnu razdiobu podataka. Vrijednost koeficijenta korelacije je niska ($\rho=0,32$). Kod interpretacije se koristio Spearmanov koeficijent korelacije. Histogram je prikazan na *slici 5.3*, a dobiven je na temelju podataka prikazanih u *Tablici 5.2*.

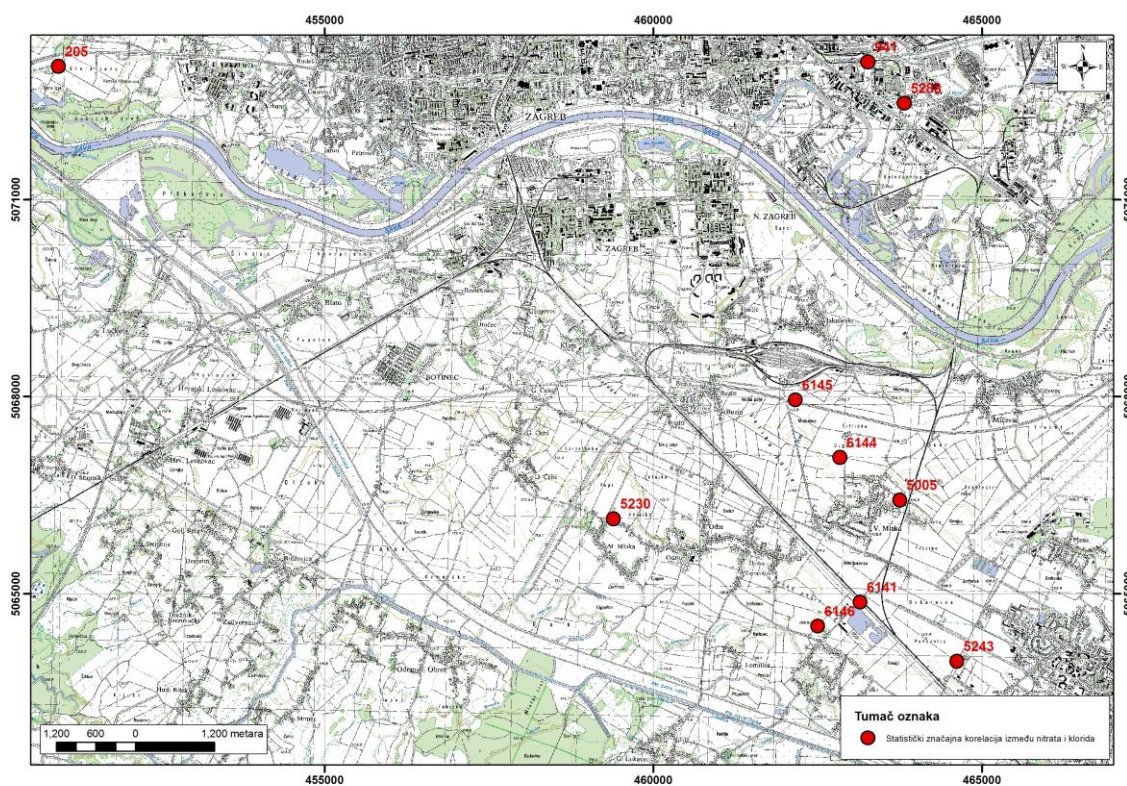
Tablica 5.2. Podaci potrebni kod izrade histograma

Bin	Frekvencija
4,26	20
8,52	34
12,78	44
17,04	23
21,30	12
25,56	5
29,82	2

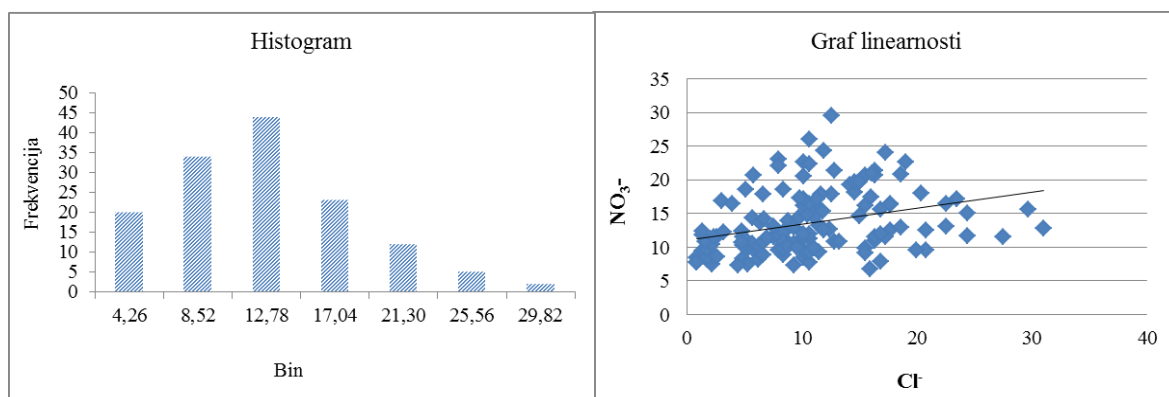
Tablica 5.3. Piezometari na kojima koeficijenti koelacije pokazuju statistički značajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$)

Šifra postaje	Razdoblje uzorkovanja	Broj analiza	r	Statistička značajnost	ρ	Statistička značajnost
205	1991-2013	141	0,32	da	0,42	da
941	1991-2013	136	0,74	da	0,80	da
5005	1999-2013	17	0,96	da	0,95	da
5230	1996-2013	34	0,90	da	0,90	da
5243	1996-2008	65	0,73	da	0,92	da
5288	1991-2013	69	0,59	da	0,64	da
6141	1993-2006	71	0,78	da	0,77	da
6144	1993-2013	38	0,63	da	0,69	da
6145	1996-2013	33	0,49	da	0,61	da
6146	1992-2013	80	0,49	da	0,64	da

Grafički prikaz raspodjele postaja iz Tablice 5.3 na području grada Zagreba prikazan je na Slici 5.2. Uvidom u lokaciju svake pojedine postaje, može se približno zaključiti koji bi mogao biti izvor onečišćenja nitratima, te razraditi dobiveni rezultati. Za postaje koje se nalaze izvan grada, u ruralnom području, može se pretpostaviti da su uglavnom mineralna i organska gnojiva glavni izvor nitrata. U centru grada Zagreba nalaze se tri postaje kod kojih zapaženo onečišćenje može potjeci iz gradskih otpadnih voda.



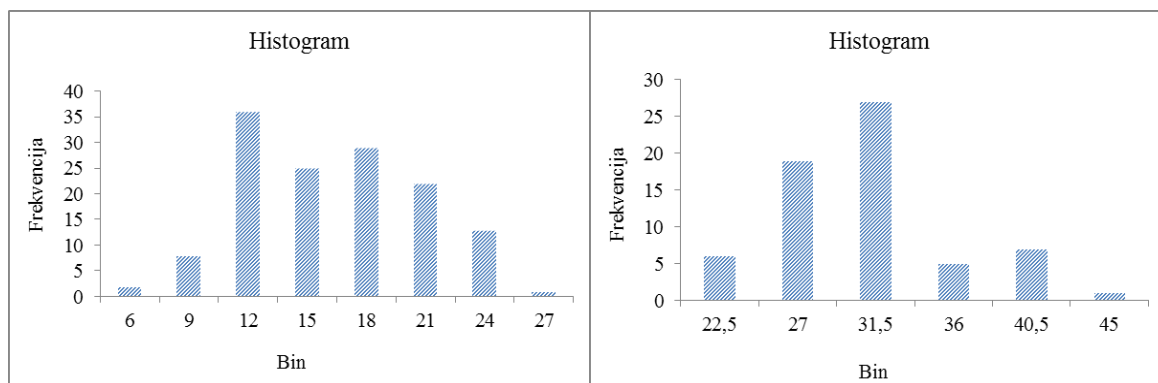
Slika 5.2. Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.3 na karti grada Zagreba



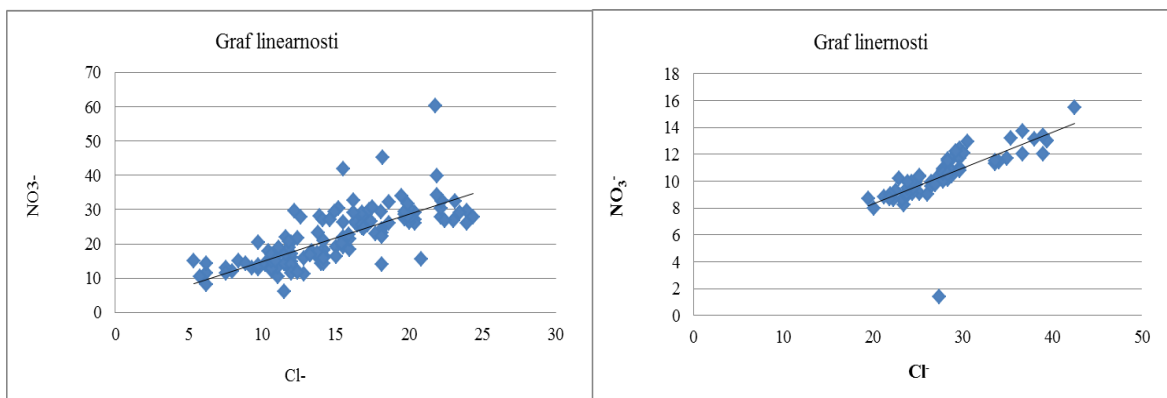
Slika 5.3. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 205

Razdioba podataka s ostalih postaja iz *Tablice 5.3*, na kojima rezultati prikazuju statistički značajnu korelaciju prikazana je histogramima na slijedećim slikama (5.4 – 5.12). Uz histograme su prikazani i grafovi linearnosti podataka $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ kako bi se provjerila mogućnost korištenja Pearsonovog koeficijenta korelacije kod interpretacije rezultata. Histogrami prikazuju raspodjelu NO_3^- koncentracija iz analiza u kojima su uz koncentracije nitrata mjerene i koncentracije Cl^- .

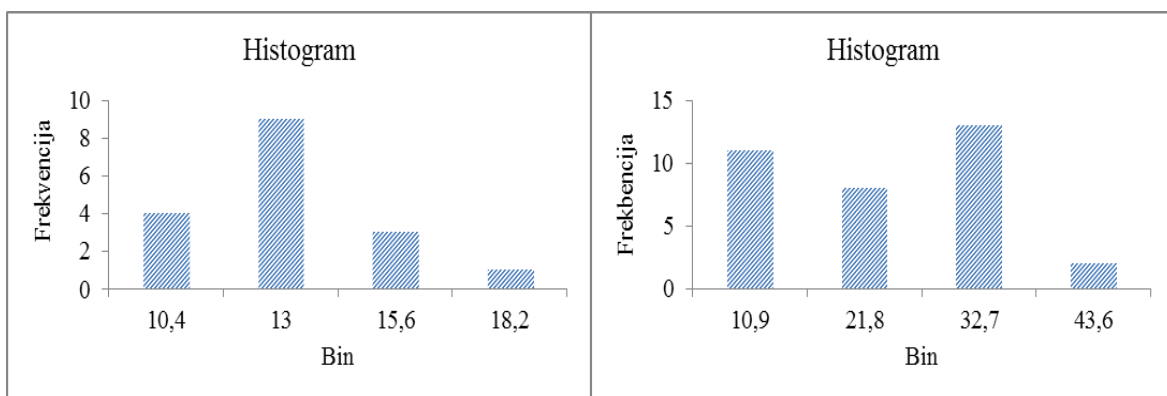
Prilikom usporedbe podataka s postaja prikazanih u *Tablici 5.3* može se uočiti kako je u ovom slučaju jaka korelacija na podacima za koje se na temelju prikazanih histograma može pretpostaviti da nemaju normalnu razdiobu. Na slijedećim histogramima prikazuju asimetričnu razdiobu podataka.



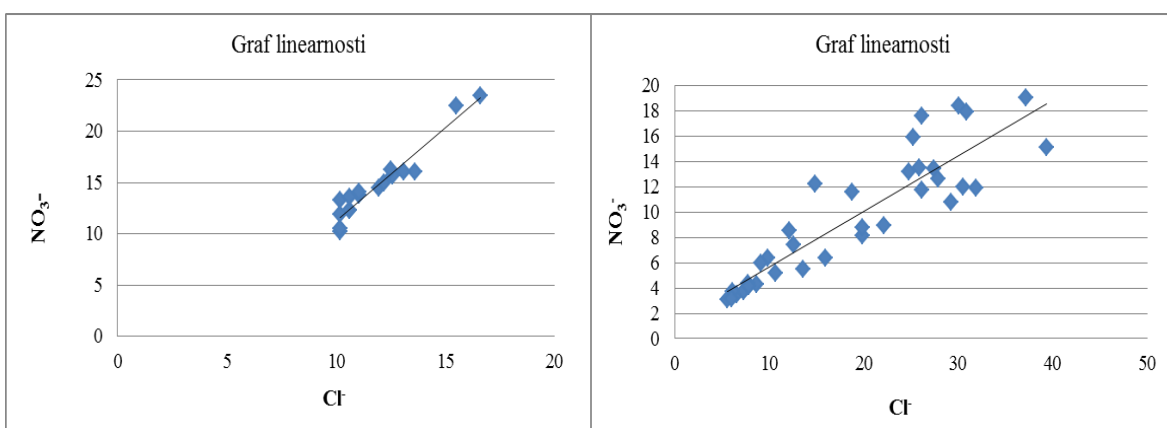
Slika 5.4. Razdioba podataka s postaja 941 (lijevo) i 5243 (desno)



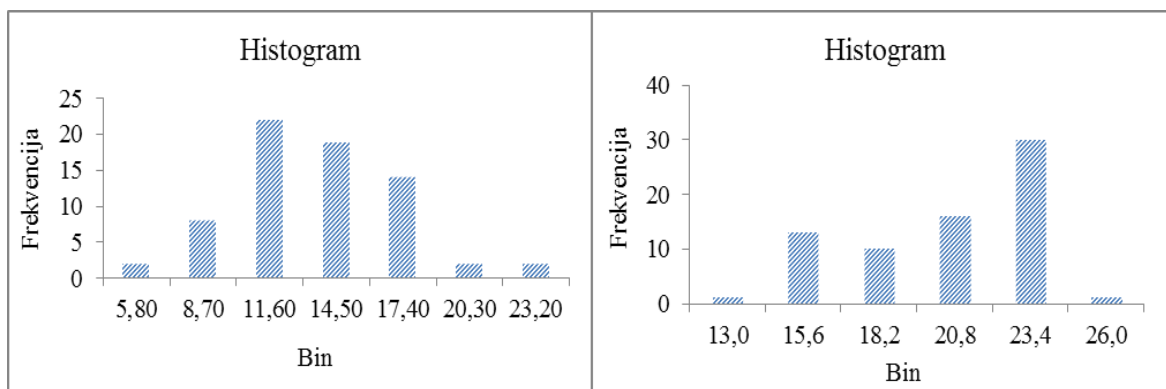
Slika 5.5. Prikaz linearnosti podataka s postaja 941(lijevo) i 5243 (desno)



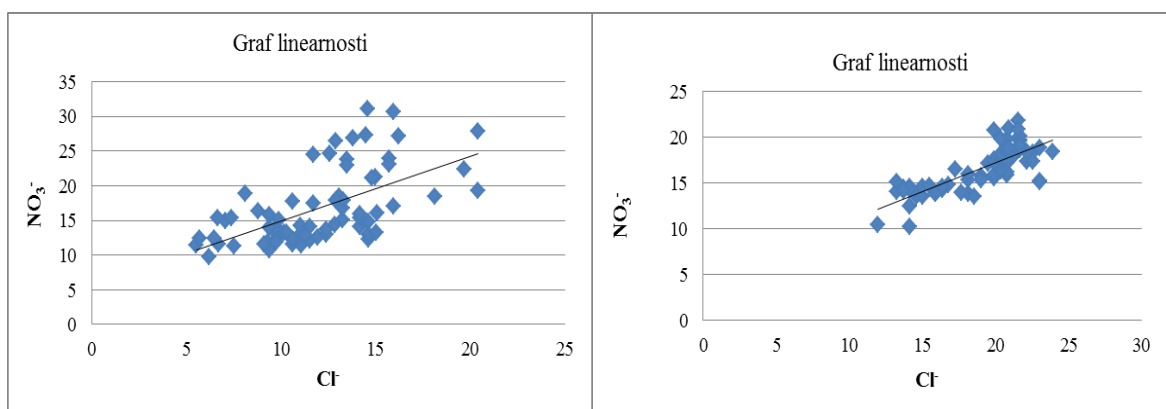
Slika 5.6. Razdioba podataka s postaja 5005 (lijevo) i 5230 (desno)



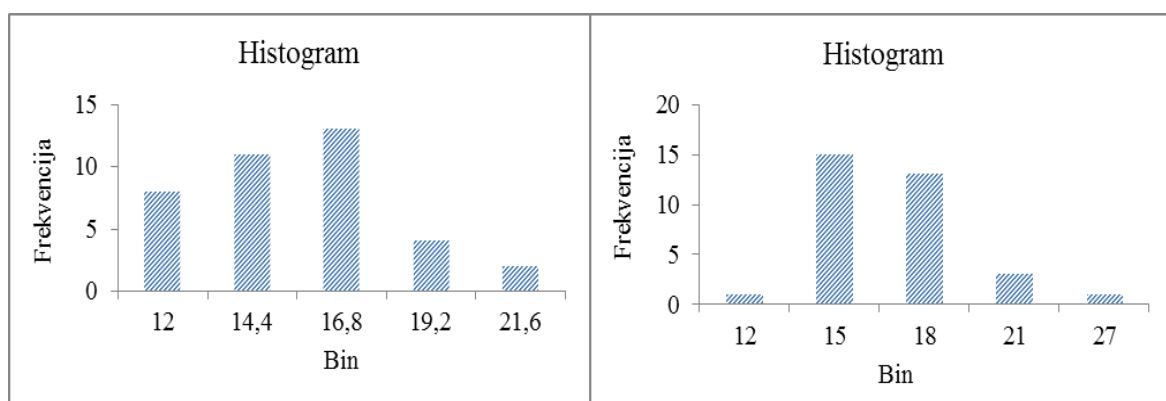
Slika 5.7. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5005 (lijevo) i 5230 (desno)



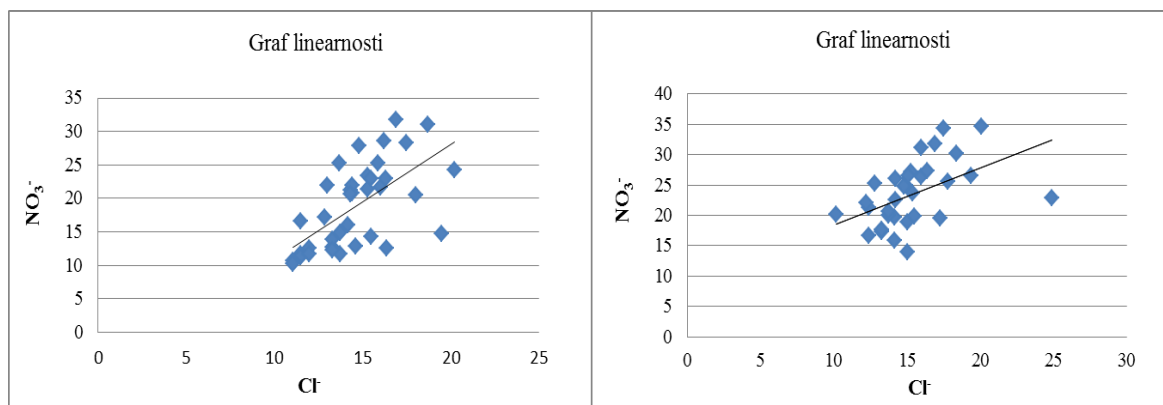
Slika 5.8. Razdioba podataka s postaja 5288 (lijevo) i 6141 (desno)



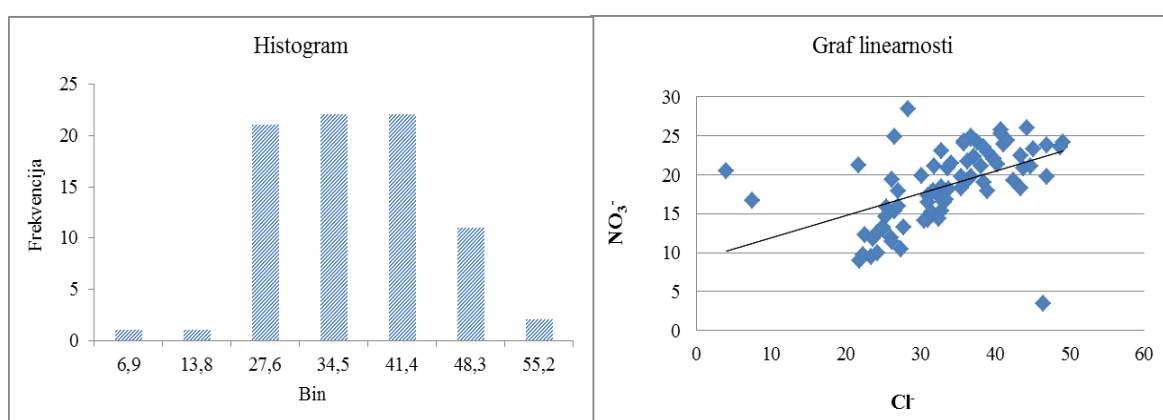
Slika 5.9. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5288 (lijevo) i 6141 (desno)



Slika 5.10. Razdioba podataka s postaja 6144 (lijevo) i 6145 (desno)



Slika 5.11. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6144 (lijevo) i 6145 (desno)



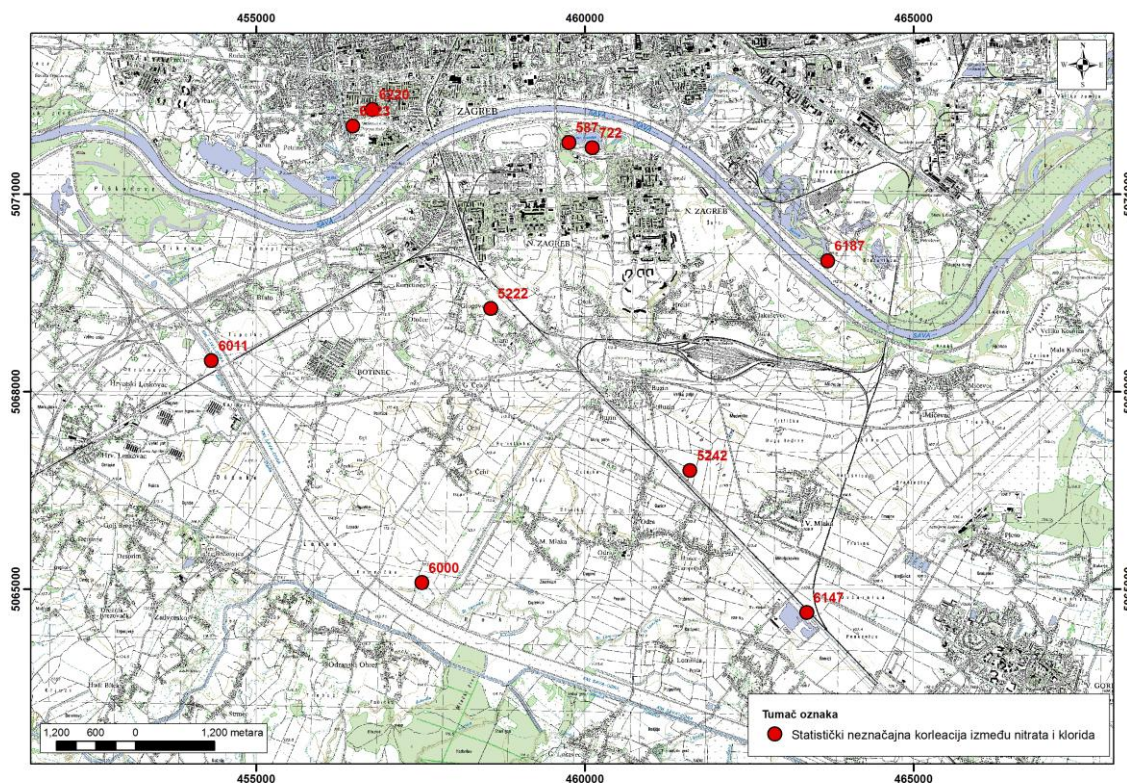
Slika 5.12. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 6146

Tablica 5.4 prikazuje statistički neznačajne rezultate i uglavnom prevladava neznatna i relativno slaba korelacija. Vrijednosti koeficijenata korelacije su uglavnom niske, teže prema nuli.

Razdiobe podataka s postaja kod kojih rezultati nisu statistički značajni prikazane su na sljedećim slikama (5.14 – 5.23), dok linearnost podataka s istih postaja prikazuju grafovi linearnosti. Uspoređivanjem grafova linearnosti između statistički značajnih i statistički neznačajnih podataka, može se uočiti kako je linearnost izraženija kod statistički značajnih podataka.

Prema histogramima koji su prikazani na sljedećim slikama, vidljivo je da podaci s postaja 587, 722, 5222, 6000, 6011, 6147, 6187 i 6220 nemaju normalnu razdiobu. Normalnu razdiobu imaju podaci s postaja 5242 i 6223. Većina koeficijenata korelacije je negativna, a korelacija je vrlo slaba do neznatna. Kartu grada Zagreba na kojoj su označene

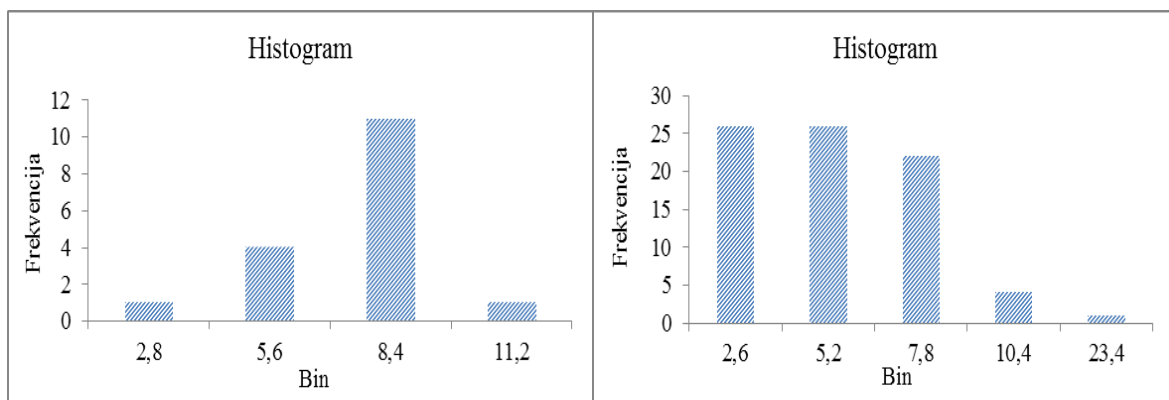
postaje iz *Tablice 5.4* (sa statistički neznačajnom korelacijom $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$) prikazuje *slika 5.13*.



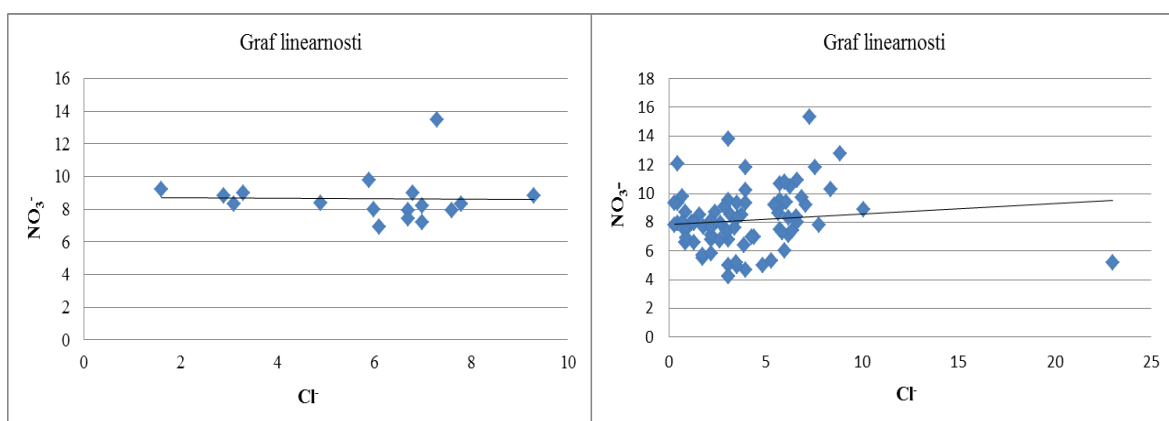
Slika 5.13. Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.4 na karti grada Zagreba i uže okolice

Tablica 5.4. Piezometri na kojima koeficijenti korelacije pokazuju statistički neznačajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$)

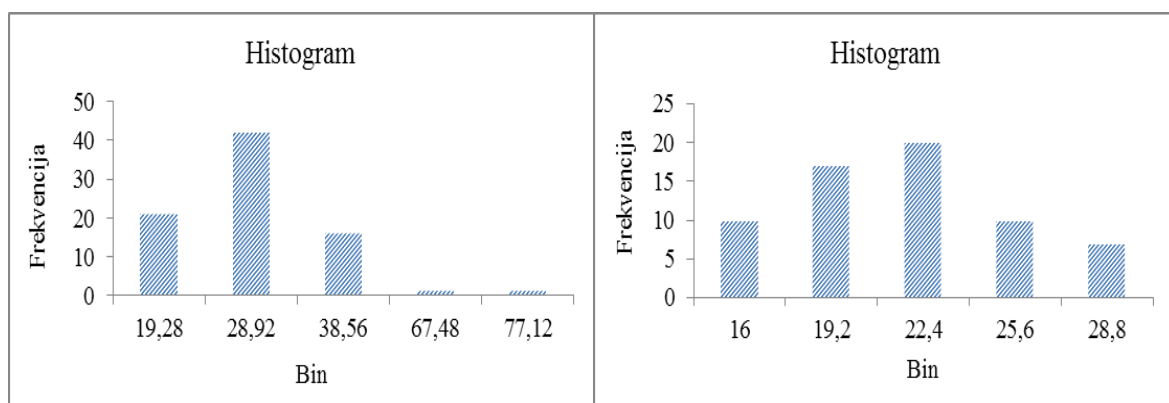
Šifra postaje	Razdoblje uzorkovanja	Broj analiza	r	Statistička značajnost	p	Statistička značajnost
587	2007-2013	34	-0,02	ne	-0,23	ne
722	2001-2013	79	0,11	ne	0,22	ne
5222	1991-2006	82	0,14	ne	0,16	ne
5242	1993-2013	64	0,12	ne	0,15	ne
6000	1991-2013	179	0,05	ne	0,07	ne
6011	1994-2013	61	-0,44	ne	-0,5	ne
6147	1992-2008	71	0,2	ne	0,13	ne
6187	1996-2013	109	-0,3	ne	-0,29	ne
6220	1991-2013	113	-0,36	ne	-0,41	ne
6223	1991-2006	99	-0,1	ne	-0,09	ne



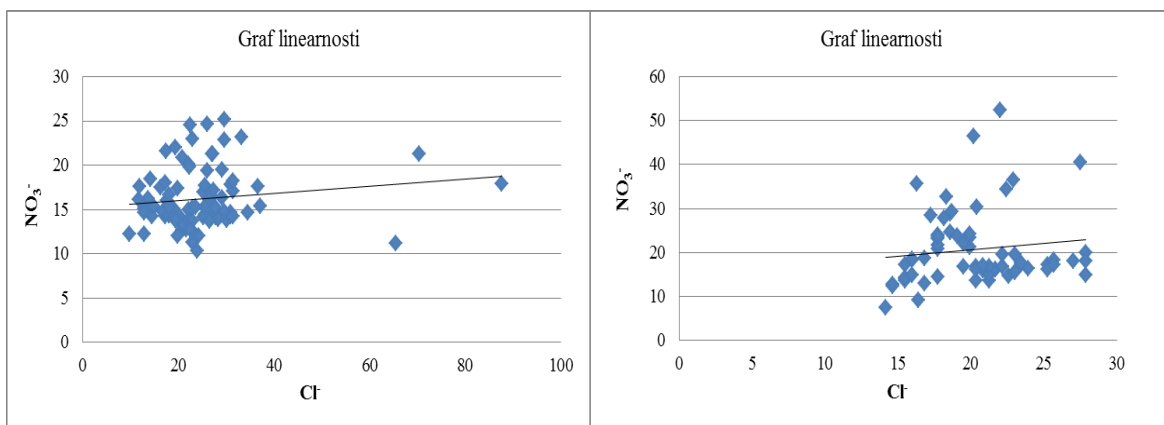
Slika 5.14. Razdioba podataka s postaja 587 (lijevo) i 722 (desno)



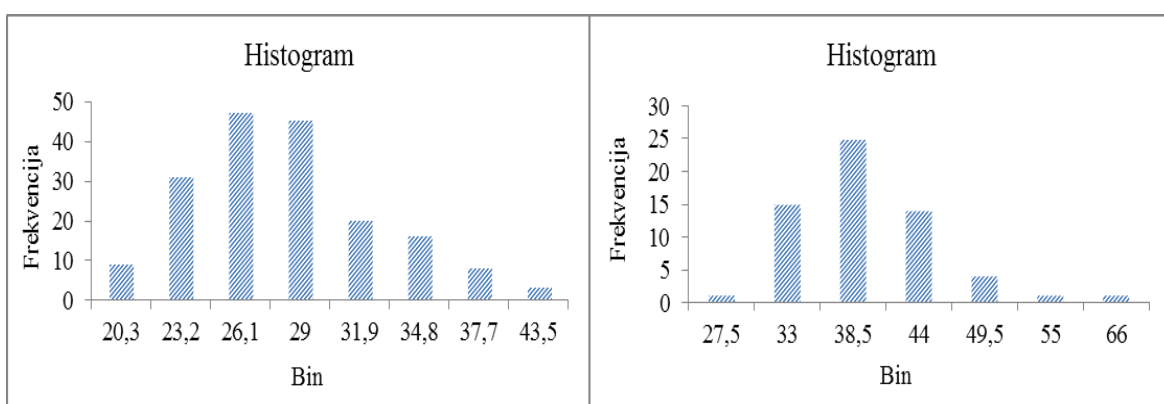
Slika 5.15. Prikaz linearnosti podataka s postaja 587 (lijevo) i 722 (desno)



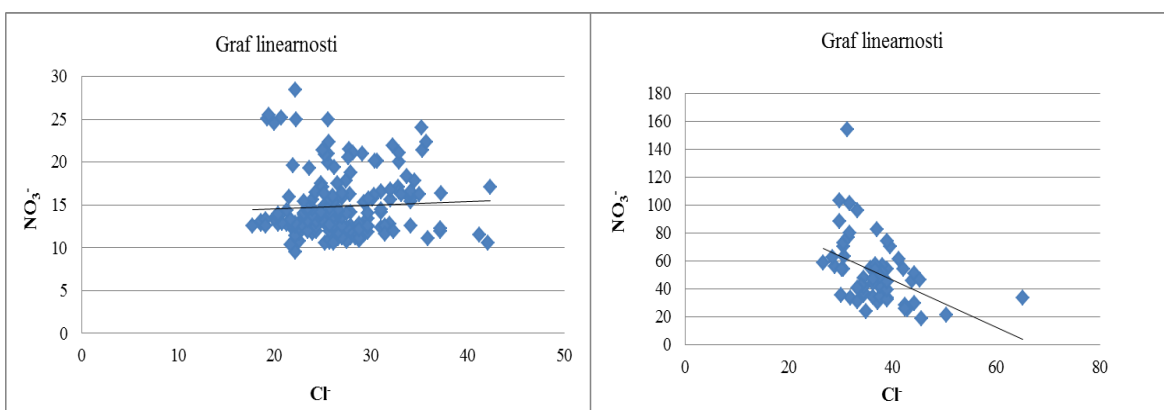
Slika 5.16. Razdioba podataka sa postaje 5222 (lijevo) i 5242 (desno)



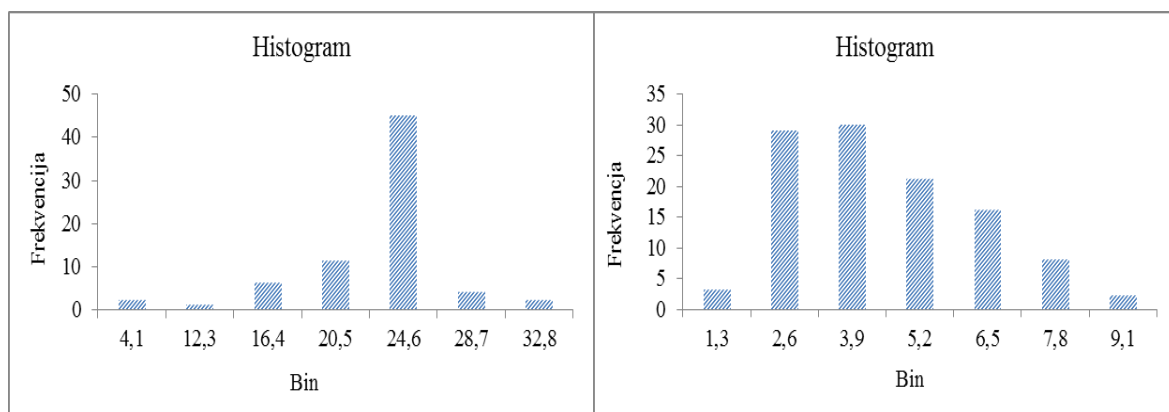
Slika 5.17. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5222 (lijevo) i 5242 (desno)



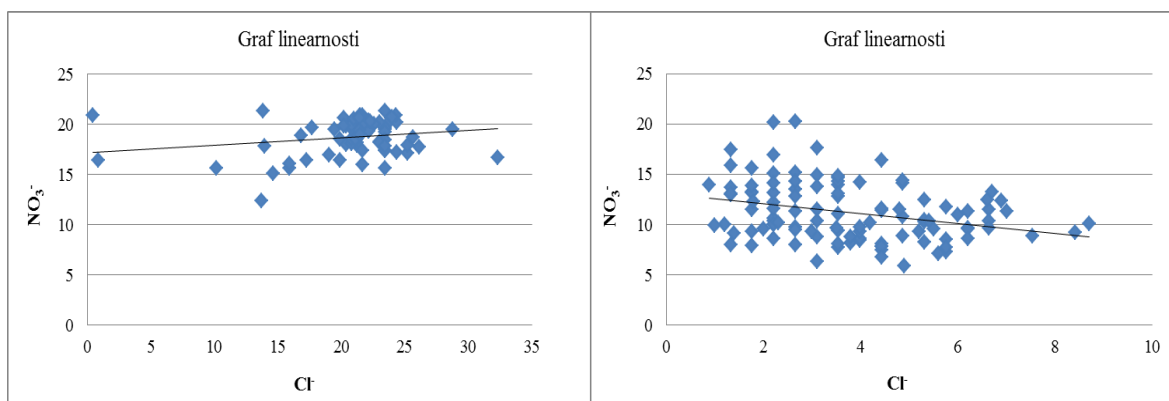
Slika 5.18. Razdioba podataka s postaja 6000 (lijevo) i 6011 (desno)

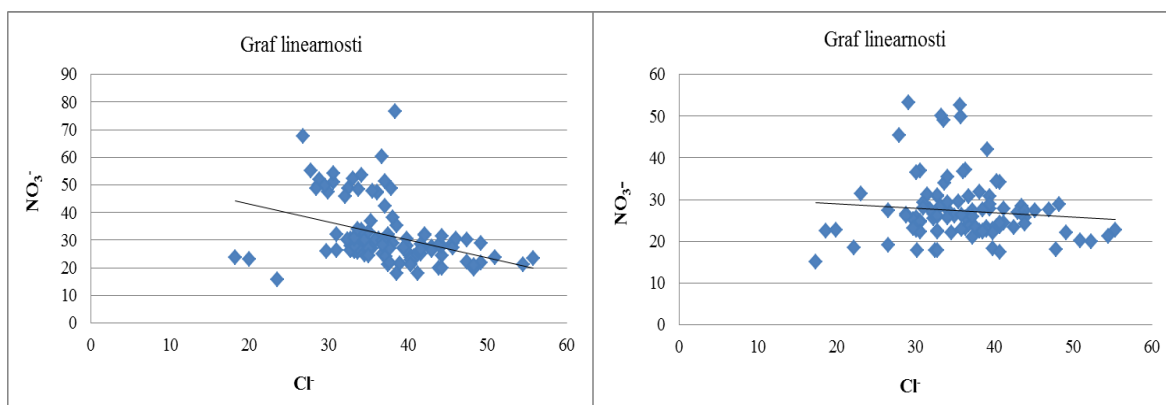


Slika 5.19. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6000 (lijevo) i 6011 (desno)



Slika 5.20. Razdioba podataka s postaja 6147 (lijevo) i 6187 (desno)





Slika 5.23. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6220 (lijevo) i 6223 (desno)

5.2 Analiza statističke korelacije NO_3^- i Na^+

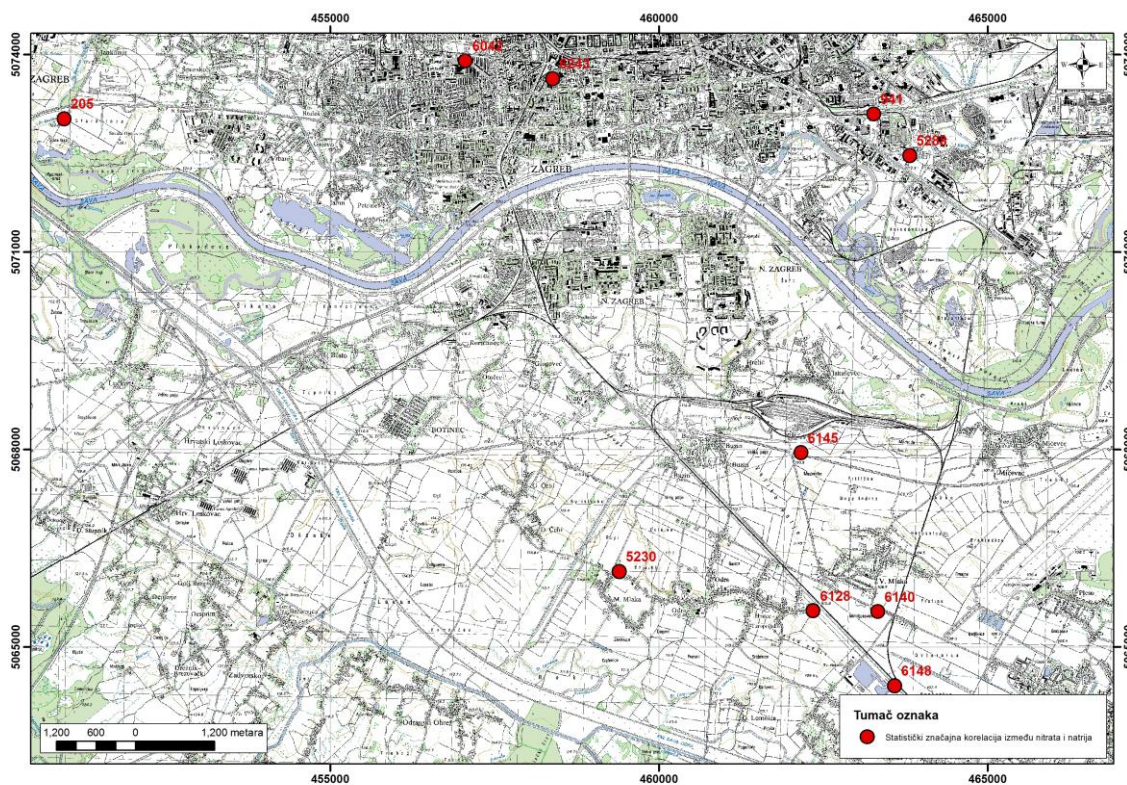
Prema analizi vrijednosti koeficijenata korelacije na podacima NO_3^- i Na^+ prikazanih u *Tablici 5.5*, uočava se da je korelacija slaba do srednje jaka, ali je statistički značajna.

Tablica 5.5. Piezometri na kojima koeficijenti korelacije pokazuju statistički značajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$)

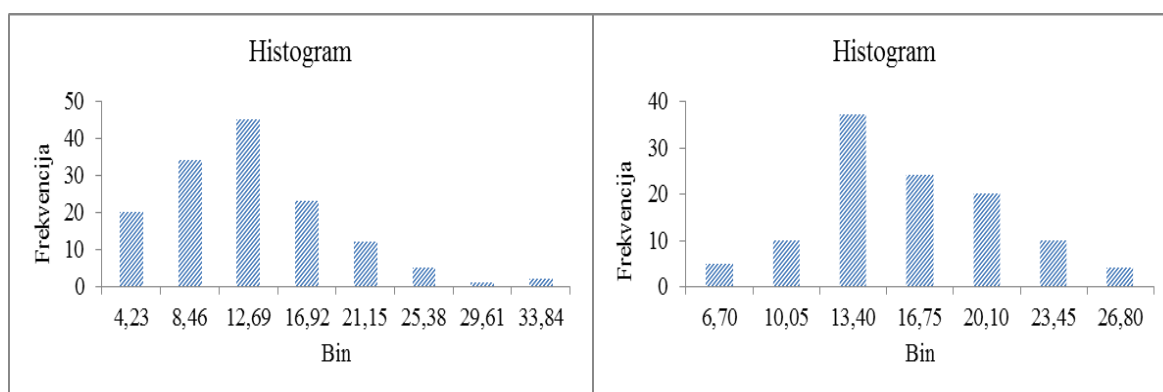
Šifra postaje	Razdoblje uzorkovanja	Broj analiza	r	Statistička značajnost	p	Statistička značajnost
205	1991-2013	142	0,18	da	0,42	da
941	1991-2013	110	0,71	da	0,75	da
5230	1996-2013	20	0,79	da	0,82	da
5288	1991-2013	42	0,64	da	0,63	da
6042	2003-2013	28	0,64	da	0,71	da
6128	1992-2013	96	0,39	da	0,52	da
6140	1992-2013	102	0,40	da	0,32	da
6145	1996-2013	32	0,39	da	0,53	da
6148	1992-2013	28	0,38	da	0,68	da
6243	1991-2013	64	0,26	da	0,40	da

Od deset postaja iz *Tablice 5.5*, samo za dvije postaje (205 – *slika 5.25* i 6128 – *slika 5.31*) bi se moglo reći da sadrži podatke s normalnom razdiobom. Na *slici 5.24* prikazane su lokacije piezometara. Također, vidljivo je i da broj podataka ne utječe na normalnu razdiobu podataka. Očekivalo bi se da će veći broj podataka rezultirati normalnom razdiobom, no iz priloženog se vidi da to nije točno.

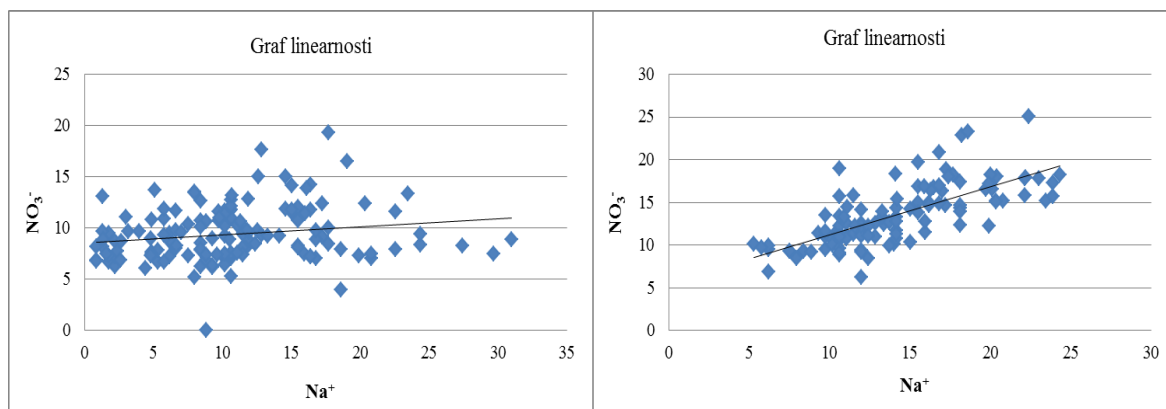
Histogrami prikazuju razdiobu koncentracija nitrata iz analiza u kojima su uz koncentracije nitrata mjerene i koncentracije Na^+ . Budući da se testirala i linearnost podataka, uz histograme su priloženi i grafovi linearnosti za podatke sa svake postaje.



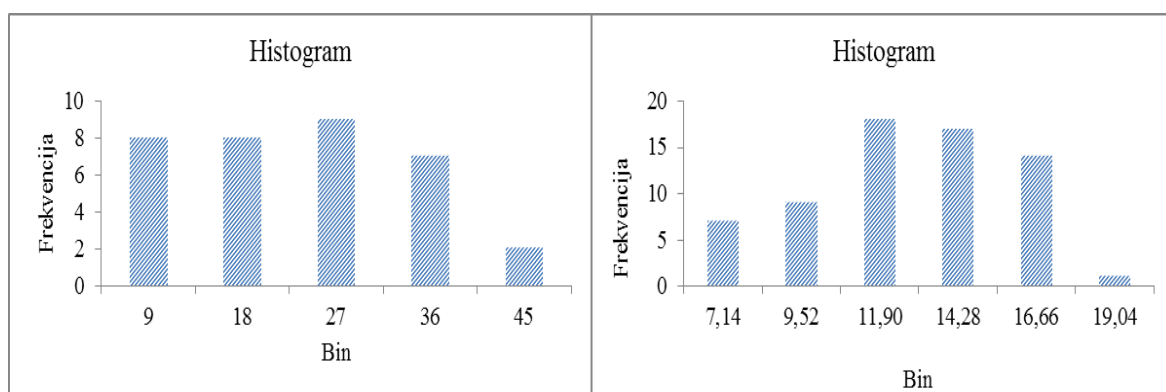
Slika 5.24. Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.5 na karti grada Zagreba i uže okolice



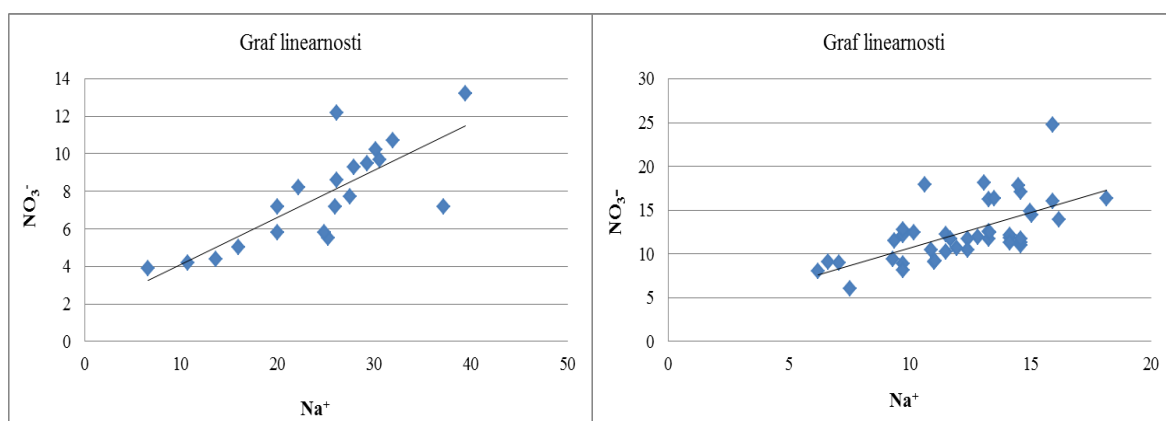
Slika 5.25. Razdioba podataka s postaja 205 (lijevo) i 941(desno)



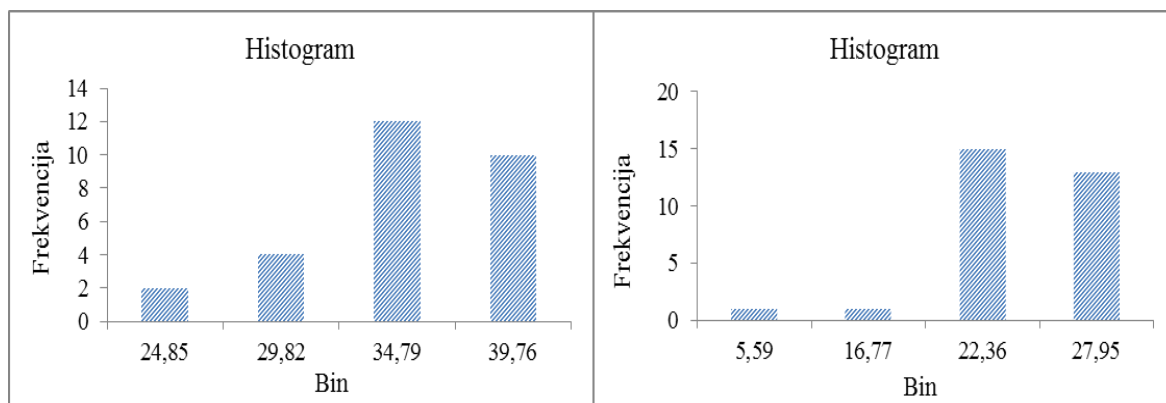
Slika 5.26. Prikaz linearnosti podataka s postaja 205 (lijevo) i 941(desno)



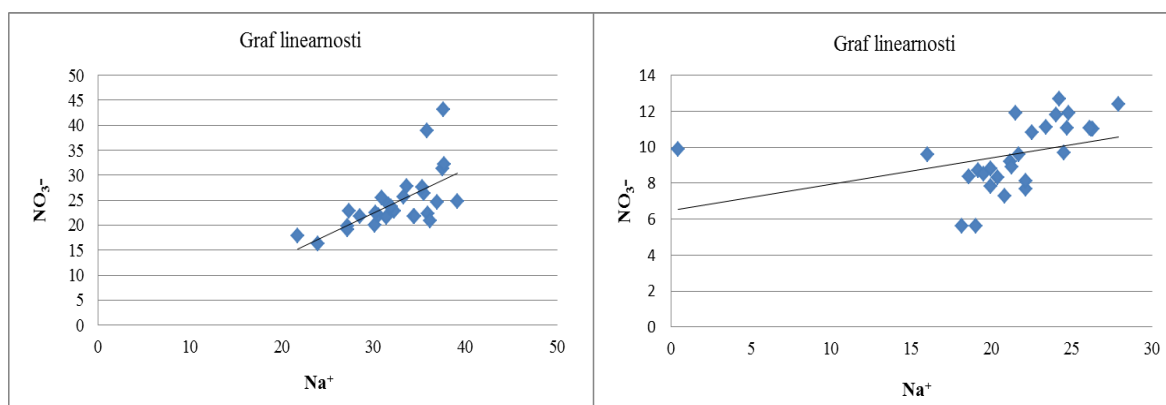
Slika 5.27. Razdioba podataka s postaja 5230 (lijevo) i 5288 (desno)



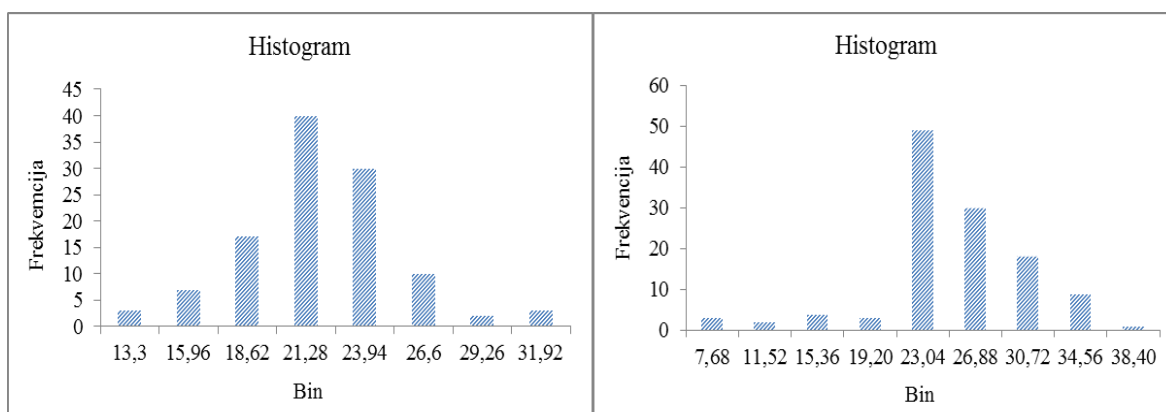
Slika 5.28. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5230 (lijevo) i 5288 (desno)



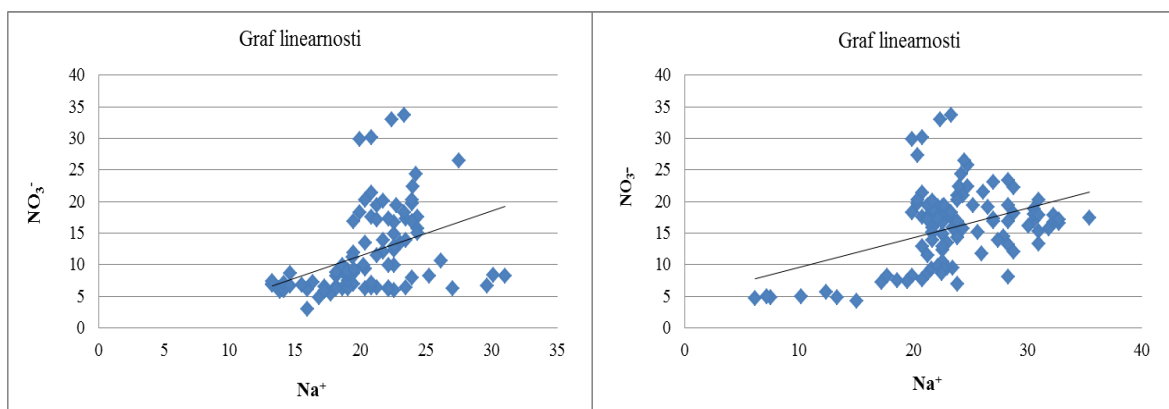
Slika 5.29. Razdioba podataka s postaja 6042 (lijevo) i 6148 (desno)



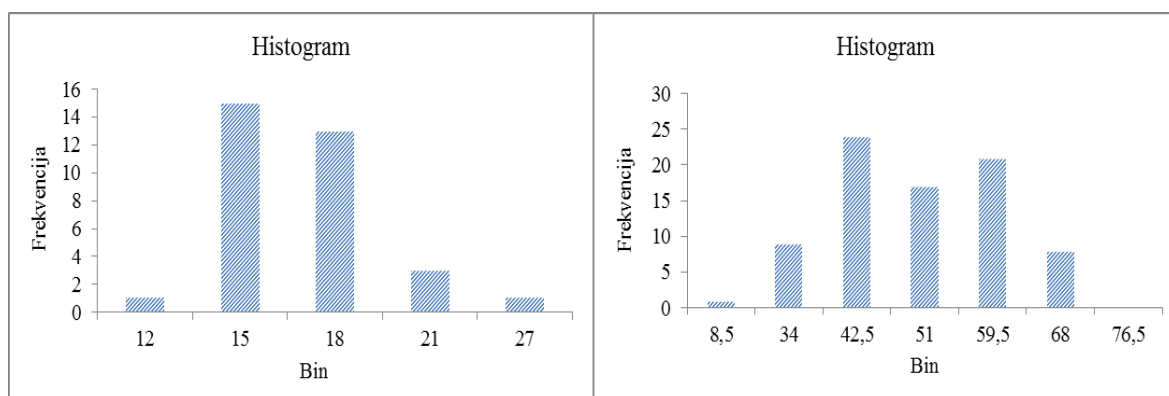
Slika 5.30. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6042 (lijevo) i 6148 (desno)



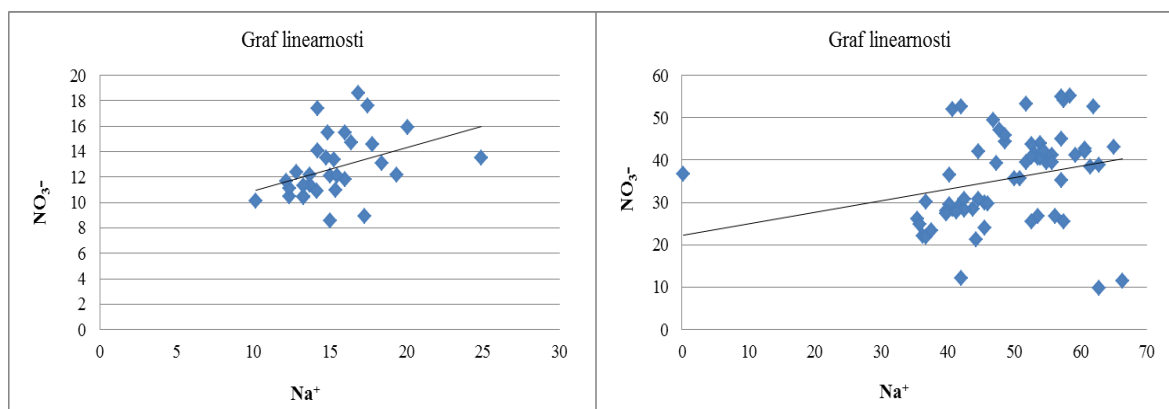
Slika 5.31. Razdioba podataka s postaja 6128 (lijevo) i 6140 (desno)



Slika 5.32. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6128 (lijevo) i 6140 (desno)



Slika 5.33. Razdioba podataka s postaja 6145 (lijevo) i 6243 (desno)



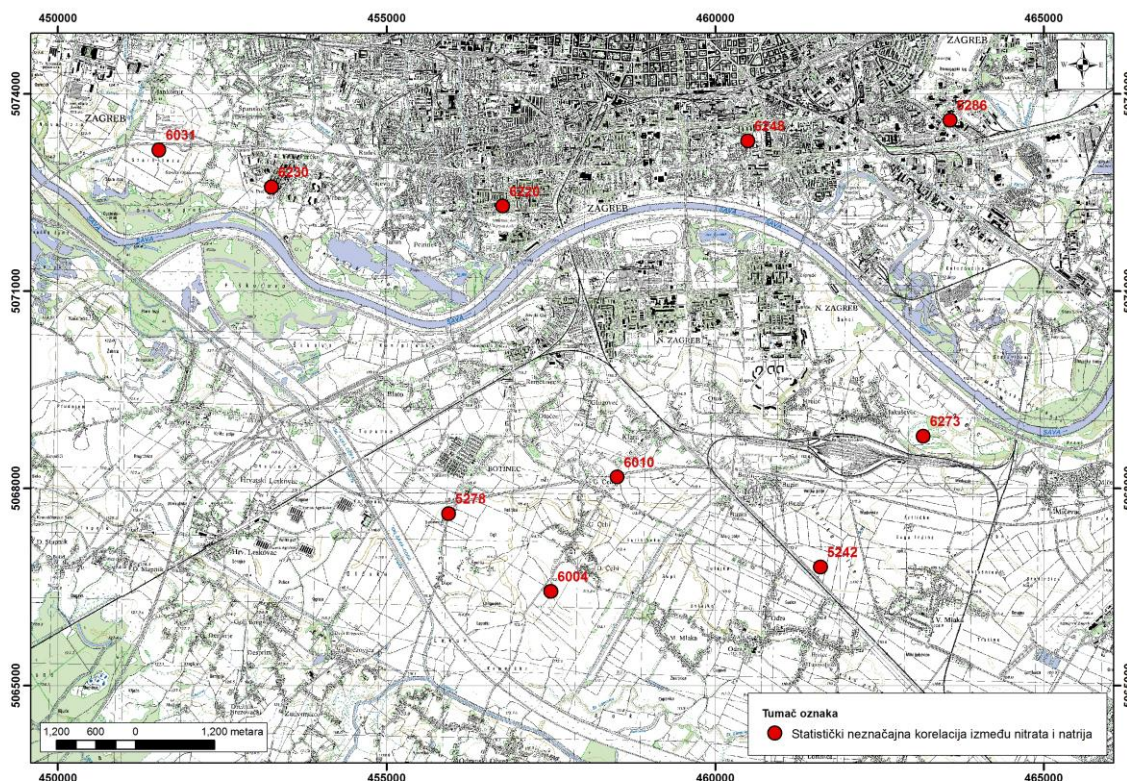
Slika 5.34. Prikaz linearnosti podataka sa postaja 6145 (lijevo) i 6243 (desno)

Kod interpretacije podataka koji nisu zadovoljili uvjet normalne razdiobe, koristio se Spearmanov koeficijent korelacije. Teško je utvrditi kakva vrsta onečišćenja utječe na normalnu razdiobu podataka budući da se neke od postaja nalaze oko centra grada, dok su neke unutar poljoprivrednih područja, što je prikazano na *slici 5.24*.

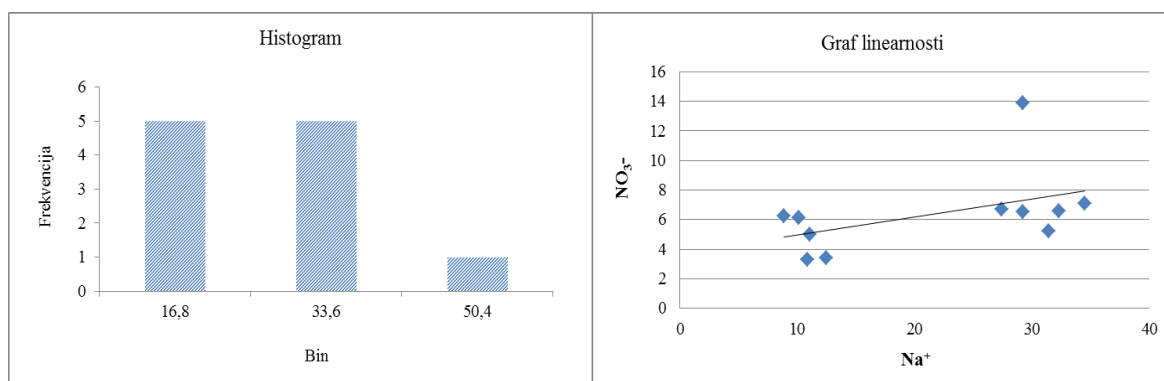
Od podataka, dobivenih s piezometara na postajama koje su navedene u *Tablici 5.6*, jedino podaci dobiveni s piezometra 6273 (Jakuševac) pokazuju potpuno asimetričnu razdiobu (*Slika 5.36*). Osim što onečišćenje može značajno utjecati na asimetričnu razdiobu podataka, u ovom slučaju se može uzeti u obzir i utjecaj količine podataka. Naime, promatrajući podatke dobivene s tog piezometra, te uzimajući u obzir broj analiza koje su izvedene, moguće je da upravo mali broj podataka (u ovom slučaju $n=11$) utječe na simetričnost, odnosno asimetričnost u distribuciji podataka. *Tablica 5.6* sadrži podatke postaja i vrijednosti koeficijenata korelacije koji pokazuju statistički neznačajnu korelaciju na podacima $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$. Svaka postaja iz *Tablice 5.6* prikazana je na *slici 5.35*. Na temelju njihovih lokacija također se pokušao odrediti i potencijalni uzrok tako niskih vrijednosti koeficijenata korelacije. Razni su čimbenici i pritisci od strane grada i raznih poljoprivrednih djelatnosti.

Tablica 5.6. Piezometri na kojima koeficijenti korelacije pokazuju statistički neznačajnu korelaciju ($\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$)

Šifra postaje	Razdoblje uzorkovanja	Broj analiza	r	Statistička značajnost	p	Statistička značajnost
5242	1993-2013	63	-0,1	ne	-0,23	ne
5278	1991-2013	90	-0,33	ne	-0,3	ne
5286	1992-2013	86	-0,2	ne	-0,21	ne
6004	1992-2013	154	-0,21	ne	-0,21	ne
6010	1994-2013	143	-0,13	ne	-0,09	ne
6031	1994-2013	123	0,09	ne	0,17	ne
6220	1991-2013	100	0,01	ne	-0,07	ne
6230	1992-2006	86	-0,26	ne	-0,35	ne
6248	1991-2006	57	0,22	ne	0,15	ne
6273	1995-2007	11	0,47	ne	0,55	ne



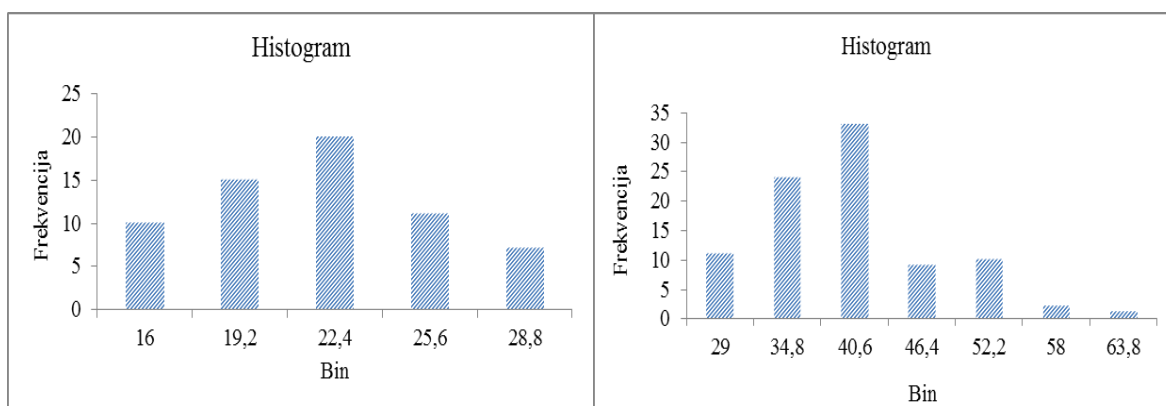
Slika 5.35 Grafički prikaz prostorne raspodjele postaja iz Tablice 5.6 na karti grada Zagreba i uže okolice.



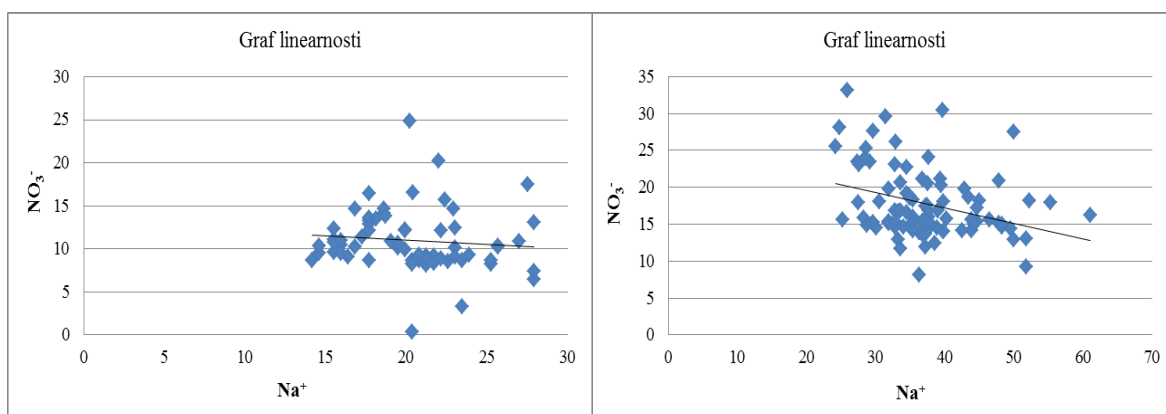
Slika 5.36. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 6273

Kod tumačenja koeficijenata korelacije, koriste se pravila iz Tablice 4.2. Budući da razdioba podataka nije simetrična korišten je Spearmanov koeficijent korelacije, te je prema njegovoj vrijednosti ($\rho_{6273} = 0,55$) korelacija srednje jaka.

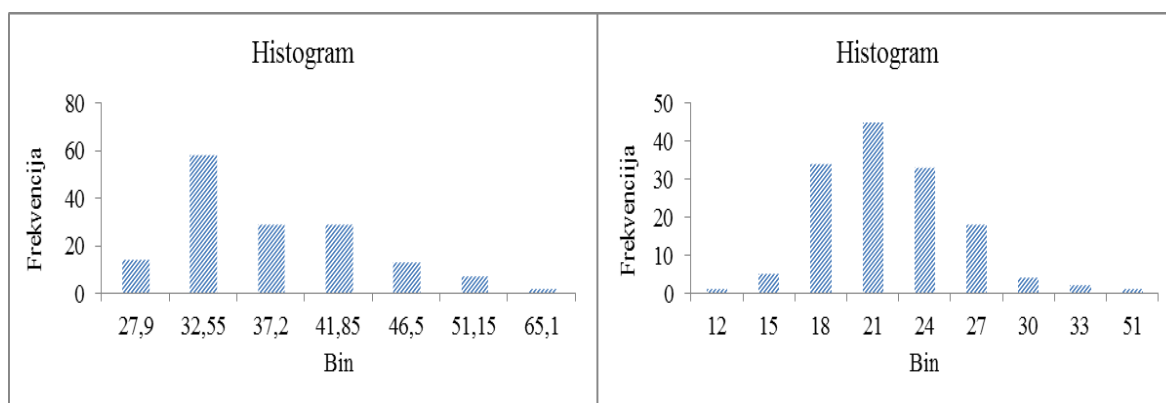
Podaci s piezometara na preostalim postajama iz Tablice 5.6 pokazuju uglavnom asimetrične distribucije. Prema tome, nikako se ne može reći da su podaci simetrično, odnosno normalno distribuirani, osim za podatke s postaje 5242 (slika 5.37).



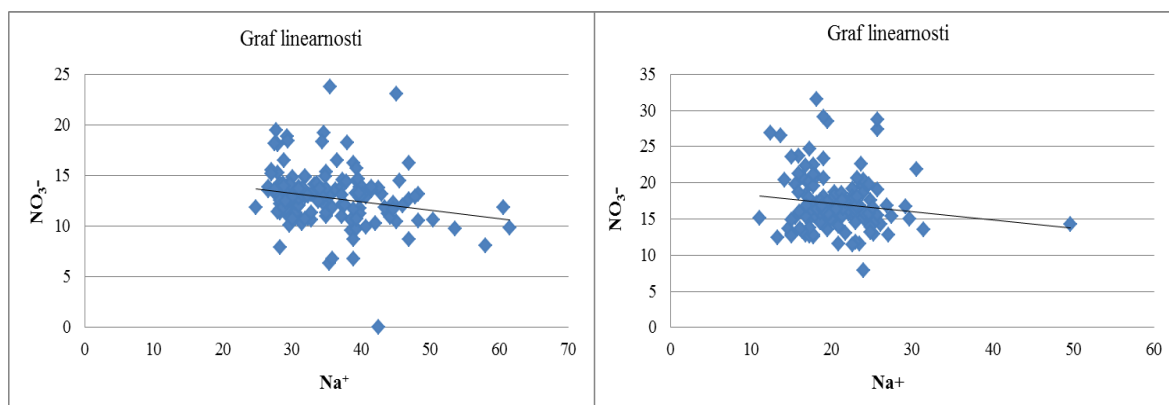
Slika 5.37. Razdioba podataka s postaja 5242 (lijevo) i 5278 (desno)



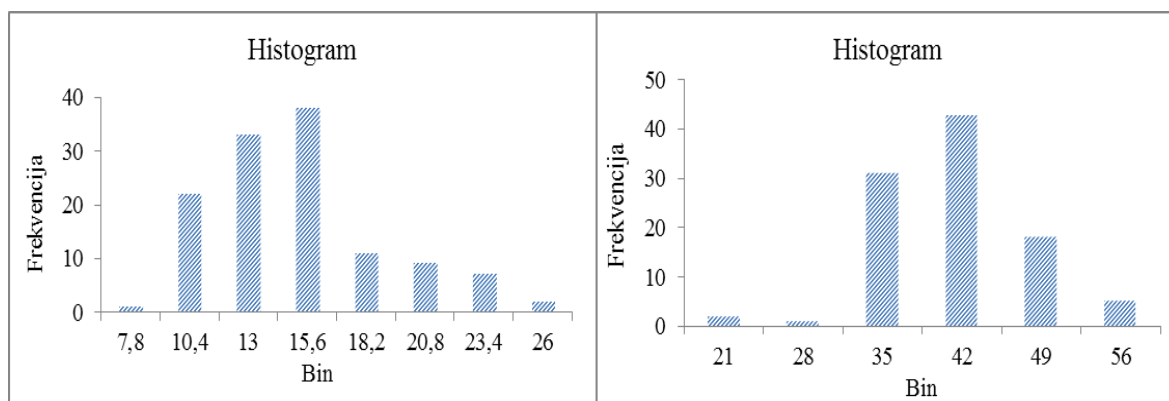
Slika 5.38. Prikaz linearnosti podataka s postaja 5242 (lijevo) i 5278 (desno)



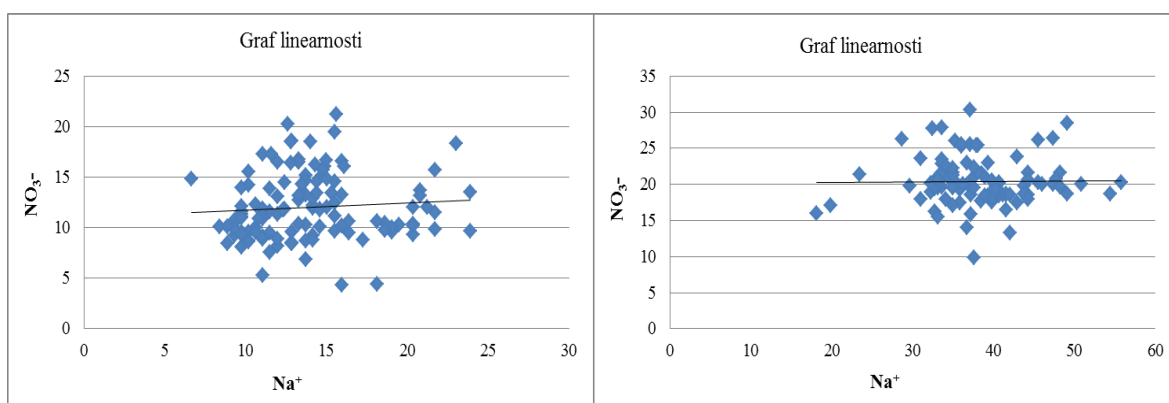
Slika 5.39. Razdioba podataka s postaja 6004 (lijevo) i 6010 (desno)



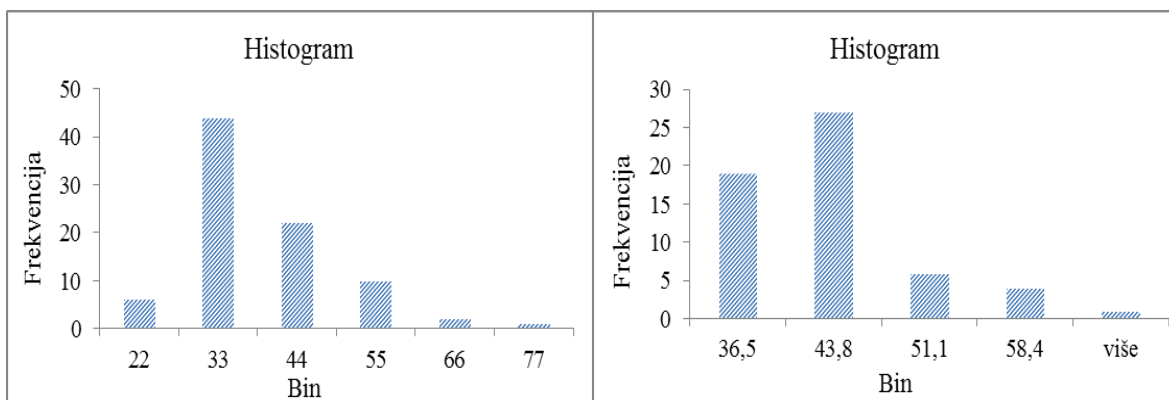
Slika 5.40. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6004 (lijevo) i 6010 (desno)



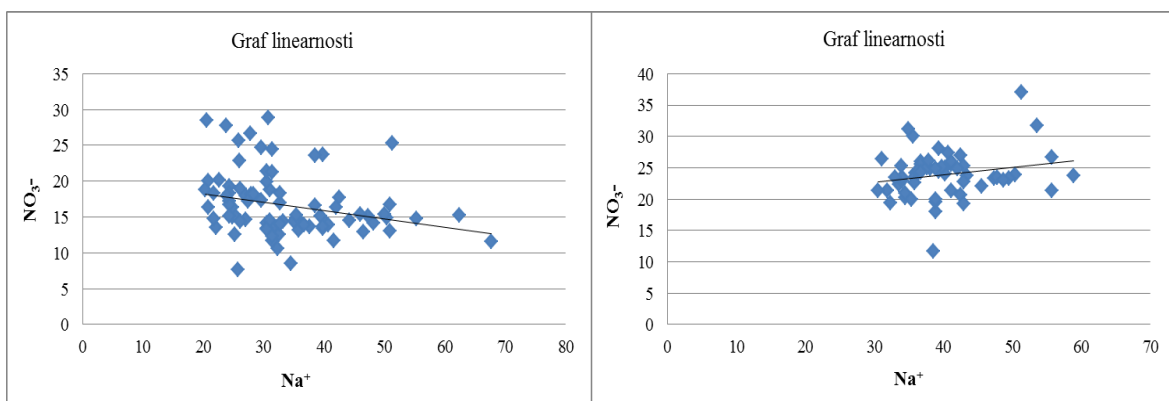
Slika 5.41. Razdioba podataka s postaja 6031(lijevo) i 6220 (desno)



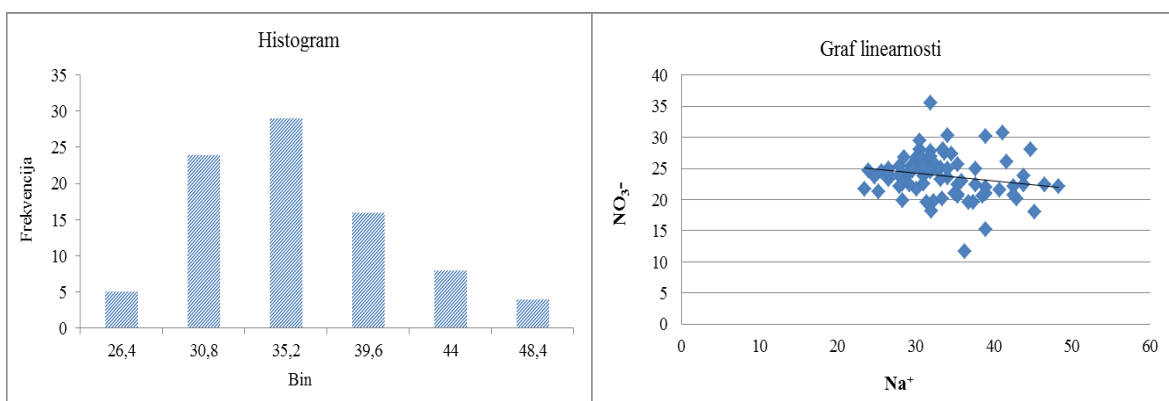
Slika 5.42. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6031 (lijevo) i 6220 (desno)



Slika 5.43. Razdioba podataka s postaja 6230 (lijevo) i 6248 (desno)



Slika 5.44. Prikaz linearnosti podataka s postaja 6230 (lijevo) i 6248 (desno)



Slika 5.45. Razdioba podataka (lijevo) i prikaz linearnosti podataka (desno) s postaje 5286

Kako bi se sumarno mogli prikazati rezultati razdiobe, linearnosti podataka te statističke značajnosti njihovih koeficijenata korelacije izrađena je *Tablica 5.7*. Tablicom su prikazani rezultati podataka sa svih 33 postaja za koje su rađene dodatne analize i

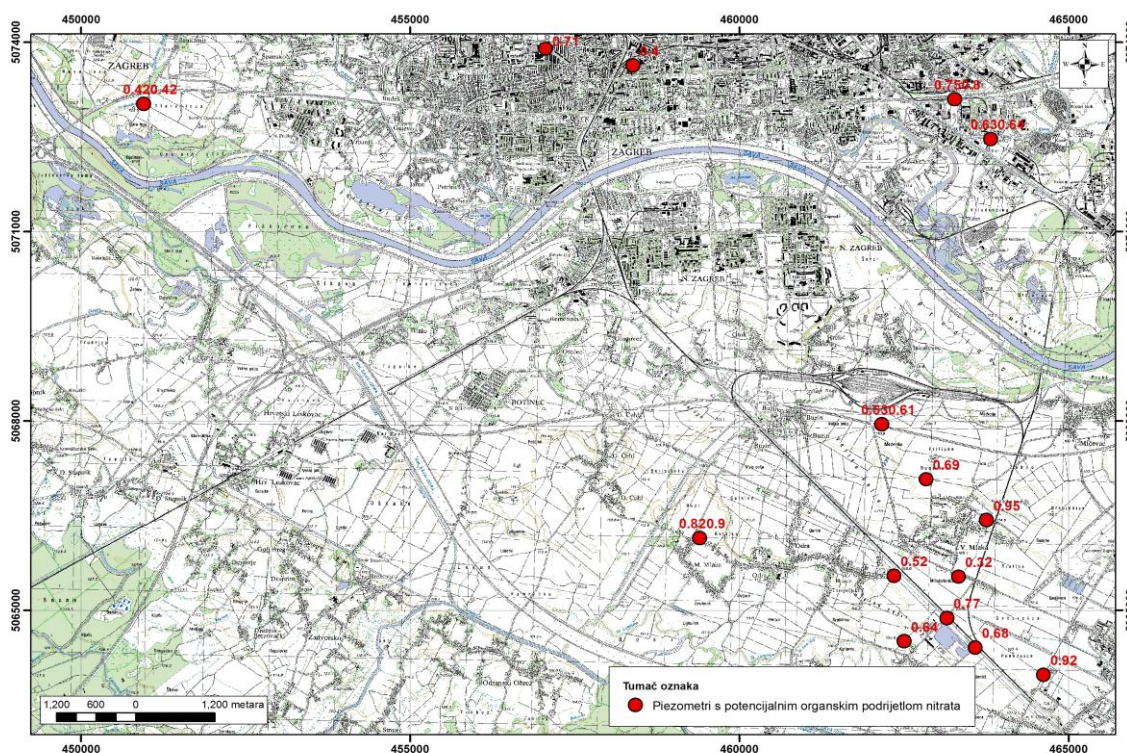
ispitivanja. Sumarno su prikazani rezultati dobiveni testiranjem razdiobe podataka i njihove linearnosti. Vidljivo je da su rijetke postaje na kojima podaci zadovoljavaju normalnu razdiobu, što se za linearnost ne može reći. Budući da se svi podaci mogu aproksimirati pravcem, smatra se da su u linearnom odnosu.

Tablica 5.7. Prikaz povezanosti distribucije NO_3^- podataka i linearnosti $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ i $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ podataka sa statističkom značajnošću njihovih koeficijenata korelacije

Šifra postaje	Simetrična distrib. NO_3^- ($\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$)	Simetrična distrib. NO_3^- ($\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$)	Linearnost $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$	Linearnost $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$	Statist. značajnost
205	da	ne	da	da	da
587	ne	/	da	/	ne
722	ne	/	da	/	ne
941	ne	da	da	da	da
5005	ne	/	da	/	da
5222	ne	/	da	/	ne
5230	ne	ne	da	da	da
5242	da	da	da	da	ne
5243	ne	/	da	/	da
5278	ne	/	/	da	ne
5286	ne	/	/	da	ne
5288	ne	ne	da	da	da
6000	ne	/	da	/	ne
6004	ne	/	/	da	ne
6010	ne	/	/	da	ne
6011	ne	/	da	/	ne
6031	ne	/	/	da	ne
6042	ne	/	/	da	da
6128	da	/	/	da	da
6140	ne	/	/	da	da
6141	ne	/	da	/	da
6144	ne	/	da	/	da
6145	ne	ne	da	da	da
6146	ne	/	da	/	da
6147	ne	/	da	/	ne
6148	ne	/	/	da	da
6187	ne	/	da	/	ne
6220	ne	ne	da	da	ne
6223	da	/	da	/	ne
6230	ne	/	/	da	ne
6243	ne	/	/	da	da
6248	ne	/	/	da	ne
6273	ne	/	/	da	ne

5.3. Procjena podrijetla nitrata na istraživanom području

Postoji niz čimbenika i utjecaja, te raznih pritisaka na području grada Zagreba i uže okolice, koji utječu na podrijetlo nitrata u podzemnim vodama istraživanog područja. Postoje razna mišljenja znanstvenika kako vrijednosti koeficijenata korelacije daju odgovore na pitanje izvora nitrata, odnosno jesu li oni organskog ili anorganskog podrijetla. Na *slici 5.46* prikazani su piezometri na karti grada Zagreba na kojima je izračunata statistička značajnost korelacije. Na temelju vrijednosti koeficijenata korelacije, primjećuje se da je korelacija srednje jaka do jaka.



Slika 5.46. Grafički prikaz lokacija piezometara s potencijalnim organskim podrijetlom nitrata

Uglavnom se nitrati organskog podrijetla povezuju s velikim vrijednostima koeficijenta korelacije, dok se oni anorganskog podrijetla povezuju s malim, uglavnom statistički neznačajnim vrijednostima. Uvidom u lokacije piezometara s kojih su podaci prema proračunima dali statistički značajne rezultate, nastojalo se ući u trag potencijalnim čimbenicima koji su utjecali na takve rezultate. Lokacije navedenih piezometara nalaze se većinom izvan grada, u ruralnom području. U izvore nitrata organskog podrijetla najčešće

spadaju: organsko stajsko gnojivo, nekvalitetno izgrađene septičke jame i propusna kanalizacijska mreža. Prema karti na *slici 5.46* se može uočiti kako se piezometri s potencijalnim organskim podrijetlom nitrata nalaze uglavnom izvan grada, u poljoprivredno aktivnijim područjima. U takvom slučaju se kreće od pretpostavke da je upotreba organskog stajskog gnojiva te mogućnost nepostojanja kanalizacijske mreže u naseljima izvan grada potencijalni izvor nitrata organskog podrijetla.

6. Zaključak

Ovaj rad temelji se na korelaciji između NO_3^- i Cl^- , te NO_3^- i Na^+ , za koju su prikupljeni podaci o njihovim izmjerenim vrijednostima sa piezometara. U svrhu dobivanja što točnijih rezultata, izabrani su piezometri na kojima se izvršilo više od 10 analiza.

Primjenom navedenih statističkih metoda, te prema dobivenim rezultatima, sa sigurnošću se može tvrditi da podaci ne slijede normalnu razdiobu uglavnom u ruralnim i poljoprivrednim područjima, te na zelenim površinama unutar grada. Naime, velik je broj piezometara s kojih podaci pokazuju asimetričnu razdiobu. Uzrok takvim činjenicama pripisuje se onečišćenošću nitrata vode koja je uzorkovana. No, histogrami se nisu pokazali kao dovoljno točan i prihvatljiv način određivanja razdiobe podataka. Razni su čimbenici koji utječu na statističku značajnost/neznačajnost koeficijenata korelacije i razdiobu podataka, a odnose se na različite izvore onečišćenja koji doprinose kemijskom sastavu podzemne vode.

Budući da se nastojalo upotrebom statističkih metoda utvrditi podrijetlo nitrata, može se zaključiti da je vrlo teško naći poveznicu između vrijednosti koeficijenata korelacije s njihovom statističkom značajnošću, te razdiobom i linearnošću podataka koji su bili na raspolaganju. Pearsonov koeficijent korelacije zahtjeva „strože“ uvjete za računanje i tumačenje od Spearmanovog koeficijenta korelacije, ali su se oba usporedno računala i u mnogo slučajeva dala iste ili gotovo iste vrijednosti.

Što se tiče kvalitete podataka koji su bili na raspolaganju tijekom istraživanja, vrlo je raznovrsna. Postoje piezometri na kojima je izvršeno 154 analize, u vremenskom razdoblju od 25 godina, a postoje i oni na kojima je izvršeno svega 8 analiza, u razdoblju od 12 godina, no takvi nisu uzimani u obzir upravo zbog malog broja podataka. Od 76 piezometara, analizirano je njih 33 koji su odabrani prema količini podataka, a time je zadovoljen i uvjet za korištenje Pearsonovog koeficijenta korelacije. Prilikom usporedbe broja podataka s vrijednostima koeficijenata korelacije zaključuje se da nema nikakve povezanosti, niti kriterija prema kojima broj podataka utječe na vrijednost koeficijenta korelacije. Pravi dokaz toj činjenici predstavlja postaja 6004 na kojoj je izvršeno 180 analiza, koeficijent korelacije je vrlo nizak, pritom i negativan ($\rho = -0,21$), dok histogram ne prikazuje normalnu razdiobu NO_3^- podataka. Zadovoljena je jedino linearnost podataka. Linearnost je prisutna kod svih prikupljenih podataka, budući da se kod grafova linearnosti

gotovo svi podaci mogu aproksimirati pravcem. Vrijednosti su negdje raspršene više, negdje manje, vjerojatno zbog pritiska i utjecaja grada Zagreba i raznih utjecaja sa strane.

Prema kartama (*Slike 5.13 i 5.35*) koje prikazuju piezometre na kojima dobiveni koeficijenti korelacije nisu statistički značajni, vidljivo je da je i na jednoj i na drugoj karti raspored piezometara približno jednak. Isto vrijedi i za karte (*Slike 5.2 i 5.24*) koje prikazuju piezometre na kojima su dobiveni koeficijenti korelacije statistički značajni. No, kada bi se trebala donijeti odluka o čimbenicima koji utječu na takve dobivene rezultate, vrlo je teško zaključiti i odrediti koji su nitrati zapravo iz organskog, a koji iz anorganskog izvora. Svakako se prema slikama s lokacijama piezometara može pretpostaviti da su statistički značajni koeficijenti korelacije dobiveni s područja na kojima se vrše poljoprivredne djelatnosti. U tom slučaju, nitrati organskog podrijetla mogu se pripisati upotrebi organskog stajskog gnojiva. No, piezometri s istim dobivenim rezultatima mogu se naći i u gradu, te se organsko podrijetlo nitrata s tog područja tada pripisuje otpadnim vodama iz moguće propusne kanalizacijske mreže ili septičkih jama. Budući da se koeficijenti korelacije koji su statistički značajni povezuju s organskim podrijetlom nitrata, a oni statistički neznajni s anorganskim podrijetlom nitrata, može se zaključiti da se pomoću statističkih metoda ne može sa sigurnošću procijeniti podrijetlo nitrata. U tom smislu, određivanje stabilnih izotopa kisika i dušika vjerojatno predstavlja puno točniji način određivanja stvarnog podrijetla nitrata.

Na određene koncentracije nitrata u zagrebačkom vodonosniku svakako velik utjecaj imaju oborine i vodostaji rijeke Save. Naime, analizom karata ekvipotencijala utvrđeno je da Sava za vrijeme visokih voda napaja vodonosnik duž cijelog toka. Trebalo bi uzeti u obzir i ispitati tijekom kojih mjeseci su vršena uzorkovanja, odnosno izmjerene koncentracije nitrata bile najviše/najniže. Oborine predstavljaju jednog od glavnih čimbenika kojima nitrati „obogaćuju“ zagrebački vodonosnik. Naime, učestalim oborinama, dolazi do procjeđivanja kroz tlo, koje je na zagrebačkom području izgrađeno od glinovitih prahova/prahovitih glina, šljunaka i pijesaka, i ispiranja raznih prisutnih onečišćivala do vodonosnika. Također, dolazi i do podizanja razina podzemnih voda tijekom razdoblja učestalih oborina koje iz onečišćenog tla pakupe značajne koncentracije nitrata i raznih drugih onečišćivala.

Daljnja istraživanja bi trebala biti više usmjerena na promatranje oborina i razina rijeke Save jer one značajno utječu na povišene koncentracije, u ovom slučaju nitrata, u podzemnim vodama. Statističke metode koje su korištene u svrhu ovog rada i čija se vjerodostojnost zapravo ispitala, nisu pokazale dovoljno točnosti i mjerodavnosti za

donošenje nekog čvrstog zaključka o podrijetlu nitrata. Postoji niz nedostataka u proračunima i nedorečenosti, te različitosti u tvrdnjama raznih autora. Svakako bi za ovakva istraživanja trebalo koristiti kvalitetnije i preciznije metode. Naime, karakteristični omjeri izotopa dušika i kisika i njihove vrijednosti često se koriste za razlikovanje podrijetla nitrata i zato oni predstavljaju sredstvo kojim se najtočnije može procjeniti, ako ne i sa sigurnošću odrediti stvarno podrijetlo nitrata koji sve više predstavljaju problem u vodi za piće.

7. Literatura

1. Almasri, M.N. (2007): Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework. *Environmental Impact Assessment Review* 27, 220–242.
2. American Society of Agricultural Engineers (2000): Manure production and characteristics. ASAE Standard D384.1.ASAE, St. Joseph, MI.
3. Appelo, C.A.J. i Postma, D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd ed. A. A. Balkema Publisher, Leiden, The Netherlands.
4. Bačani A. i Posavec K. (2009): Vodoistražni radovi za potrebe implementacije Okvirne direktive o vodama u dijelu koji se odnosi na kvantitativno stanje voda na zagrebačkom i samoborskom području. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
5. Bačani, A. i Šparica, M. (2001): Geology of the Zagreb aquifer system. 9th International Congress of the geological society of Greece. (26.-28. September, 2001). Proceedings, vol XXXIV, No 5, 1973-1979, Athens.
6. Blašković, I. i Dragičević, I. (1989): Studija prostornog rasporeda i geometrije sedimentnih tijela i njihov utjecaj na hidrogeološke odnose na području lijeve i desne obale Save od Bregane do Rugvice. RGN fakultet, Zagreb.
7. Filipović, V. (2012): Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfni tala. Doktorski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
8. Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z., Bubalo, M., (2013): Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. *Hrvatske vode* 21 (84), 119-128. Zagreb.
9. Gorjanović – Kramberger, D. (1908): Geologija prijedlogna karta Kraljevine Hrvatske-Slavonije. Tumač geologijskoj karti Zagreb (Zona 22, Col.XIII). – Nakl. Kralj. Zemalj. Vlade, Odjel unutar. Poslova, Zagreb.

10. Hajhamad, L. i Almasri, M. N., (2009): Assessment of nitrate contamination of groundwater using lumped-parameter models. 1-15. College of Engineering, Department of Civil Engineering, Palestine.
11. Hooda P.S., Edwards A.C., Anderson, H.A., Miller A. (2000). A review of water quality concerns in livestock farming areas. *Science of The Total Environment* 250: (1–3), 143–167.
12. Jeong, C. H. (2001): Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea. *Journal of Hydrology* 253, 194-210.
13. Li Si-Liang, Cong-Qiang Liu, Yun-Chao Lang, Zhi-Qi Zhao, Zhi-Hua Zhou (2010): Tracing the sources of nitrate in karstic groundwater in Zunyi, Southwest China: a combined nitrogen isotope and water chemistry approach. *Environ Earth Sci* 60:1415–1423.
14. Ličina, I. i Lisjak, D. (2014): Primjena statističkih metoda s naglaskom na trend, korelaciju i regresiju. Seminarski rad, Ekonomski fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.
15. Mesić, M., Bašić, F., Grgić, Z., Igrc-Barčić, J., Kisić, I., Petošić, D., Posavi, M., Romić, D., Šimunić, I. (2002): Procjena stanja, uzroka i veličine pritiska poljoprivrede na vodne resurse i more na području Republike Hrvatske. *Studija*.
16. Mesić, M., Bašić, F., Kisić, I., Butorac, A., Gašpar, I. (2003): Utjecaj gnojidbe mineralnim dušikom na sadržaj nitrata u tlu i na koncentraciju NO₃-N u vodi iz drenskih cijevi. *Zbornik radova. 3. Hrvatska konferencija o vodama*, 359-367.
17. Mesić, M., Zgorelec, Ž., Kisić, I., Butorac, A., Gašpar, I. (2009): Losses of NO₃-N in drainpipe at different nitrogen fertilization levels. *Zbornik radova – Water policy 2009 – Water as a vulnerable and Exhaustible Resource*, Prag, 234-237.
18. Moratalla, A., Gomez-Alday, J. J., De las Heras, J., Sanz, D., Castano, S. (2009): Nitrate in the Water-Supply Wells in the Mancha Oriental Hydrogeological System (SE Spain). *Water Resour Manage* 23:1621–1640.

19. Motzer, W. E., (2006): Nitrate Forensics. 510-595-2120 HydroVisions Newsletter.
20. Nakić Z., Prce M., Posavec K. (2007): Utjecaj odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec na kakvoću podzemne vode. Rudarsko-geološko-naftni zbornik 19: 35–45.
21. Papić, M. (2008): Poslovna statistika. Skripta.
22. Pauwels H., Lachassagne P., Bordenave P., Foucher J.C., Martelat A. (2000): Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters, Applied Geochemistry 583–596.
23. Pfaff S. (2012): Osnove statistike. Sveučilišni udžbenik, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
24. Posavec, K. (2006): Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkoga aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
25. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN, br. 125/13).
26. Rodvang, S. J., Mikalson, D. M. and Ryan, M. C., (2004): Ground water quality. Changes in ground water quality in an irrigated area of Southern Alberta. Published in J. Environ. Qual. 33:476–487. USA
27. Scott, D. W., (1979): On optimal and data-based histograms.
28. Schmalz, B., Springer, P., Fohrer, N. (2008): Interactions between near-surface groundwater and surface water in a drained riparian wetland. IAHS Publ., 321, 21–29.
29. Sollitto, D., Romić, M., Castrignano, A., Romić, D. & Bakić, H. (2010): Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics. Catena 80, 182-194.

30. Šabić, M. i Markač, B. (2005): Stanovništvo grada Zagreba prema dobnoj i spolnoj strukturi. Gradski zavod za prostorno uređenje, Odjel za statistiku, Zagreb, 85 str.
31. Urumović, K. i Mihelčić, D. (2000): Podzemne vode savskoga vodonosnika. Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima, zbornik radova, okrugli stol, Slavonski Brod.
32. Velić, J. i Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases During Quarternary: Prečko, Zagreb, Croatia.- Geol. Croatica, 46/1.
33. Velić, J., Saftić, B. i Malvić, T. (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the "Jakuševac" Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). Geologia Croatica, vol. 52, no. 2, p. 119–130.
34. Vidal, M., Melgar, J., Lopez, A. and Santoalla, M. C. (2000): Spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of fertilizers and wastewater. Journal of Environmental Management 60, 215–225.
35. Wassenaar, L. I. (1995) : Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . A Final Report to B.C. Ministry of the Environment Fraser River Action Plan.
36. Zar, J. H.(1984): Biostatistical Analysis. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Yersey.

Web izvori:

1. <http://www.biologyforlife.com/correlation.html>, preuzeto 3. Srpanj, 2015., 17:23 sati.
2. Nikolić, B., Statistika. Skripta. Edukacijsko-rehabilitacijski fakultet: <http://www.erf.unizg.hr/docs/skripte/ERF-Statistika-Nikolic.pdf>, preuzeto 11. kolovoza 2015., 14:14 sati.

3. <http://people.etf.unsa.ba/~ksokolija/c/ug/pees/definicije.html>, preuzeto 27. studenog, 2015. , 20:09 sati.

Prezentacije:

1. http://www.medp.unist.hr/moduli/pedologija/predavanja/Pedogenetski_procesi.pdf, preuzeto 3. kolovoza 2015., 17:34 sati.